

09/701950

526 Rec'd PCT/PTO 05 DEC 2000

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
In re International Application of

International Serial No. PCT/JP00/01915  
International filing date: March 28, 2000  
For: Method for Producing Positive Electrode Active Material  
and Method for Producing Non-Aqueous Electrolyte Secondary  
Battery

VERIFICATION OF TRANSLATION

Honorable Commissioner of Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Kouchi Takasaki, a member of A.KOIKE & CO., of 11-Mori Bldg., 6-4, Toranomon 2-chome, Minato-ku, Tokyo 105-0001 Japan, declares:

(1) that he knows well both the Japanese and English languages;

(2) that he translated the above-identified International Application from Japanese to English;

(3) that the attached English translation is a true and correct translation of the above-identified International application to the best of his knowledge and belief; and

(4) that all statements made of his own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true, and further that these statements are made with the knowledge that willful false statements and the like are punishable by fine or imprisonment, or both, under 18USC 1001, and that such false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

8th November 2000

Date

Kouchi Takasaki

Kouchi Takasaki

PCT

国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

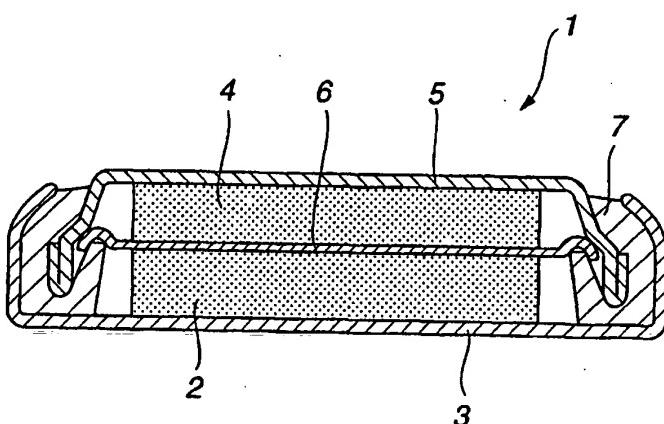


(51) 国際特許分類7 H01M 4/58, 10/40, 4/04	A1	(11) 国際公開番号 WO00/60679
		(43) 国際公開日 2000年10月12日(12.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01915		
(22) 国際出願日 2000年3月28日(28.03.00)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(30) 優先権データ 特願平11/99407 特願平11/274746 特願平11/274747	JP JP JP	添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ソニー株式会社(SONY CORPORATION)[JP/JP] 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 ; および		
(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 李 国華(LI, Guohua)[CN/JP] 山田淳夫(YAMADA, Atsuo)[JP/JP] 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo, (JP)		
(74) 代理人 小池 晃, 外(KOIKE, Akira et al.) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル Tokyo, (JP)		

BEST AVAILABLE COPY

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ACTIVE MATERIAL OF POSITIVE PLATE AND METHOD FOR MANUFACTURING NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 正極活物質の製造方法及び非水電解質二次電池の製造方法



(57) Abstract

A method for manufacturing an active material of a positive plate which is doped/dedoped well reversely with/of lithium comprising a mixing step of mixing materials to be used as a synthetic material of a compound whose composition is expressed by a general formula of  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (where  $0 < x \leq 2$ ,  $0.8 \leq y \leq 1.2$ , and M is at least one element among the 3d transition metals) to produce a precursor and a baking step of baking the precursor to cause a reaction, wherein a reducing agent is added to the precursor at the mixing step.

一般式  $L_i \cdot M_x P O_y$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有する正極活物質の製造方法において、混合工程で前駆体に還元剤を添加することによって、リチウムが可逆的にかつ良好にドープ／脱ドープされる正極活物質を製造することが可能となる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スードーン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SL	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボズニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チヤード
BF	ブルガニア・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	共和国		TT	トリニダッド・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴースラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KG	キルギス	PT	ポルトガル		

## 明細書

## 正極活物質の製造方法及び非水電解質二次電池の製造方法

## 技術分野

本発明は、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な正極活物質の製造方法、及びこの正極活物質を用いた非水電解質二次電池の製造方法に関する。

## 背景技術

近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電池として、再充電可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、リチウム二次電池等が知られている。

上記のような二次電池の中でも特に、リチウム二次電池は、高出力、高エネルギー密度などの利点を有している。リチウム二次電池は、少なくともリチウマイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極と負極と、非水電解質とから構成される。

現在、対リチウム電位で4Vの電圧を有するリチウマイオン二次電池の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ が広く実用化されている。この $\text{LiCoO}_2$ は、高エネルギー密度、高電圧を有し、様々な面で理想的な正極材料である。しかし、Coは地球上に偏在し、且つ希少な資源であるため、 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質とする場合、コスト

が高く付く他、安定供給が難しいといった問題があった。

このため、資源として豊富に存在し、且つ安価であるNi、Mn、Fe等をベースにした正極材料の開発が望まれている。例えば、NiをベースとしたLiNiO<sub>2</sub>は理論容量が大きく、且つ高放電電位を有する。しかし、LiNiO<sub>2</sub>を用いて構成された電池は、充放電サイクルの進行に伴いLiNiO<sub>2</sub>の結晶構造が崩壊するため、放電容量が低下していた。また、LiNiO<sub>2</sub>は熱安定性が悪いといった問題があった。

また、Mnをベースとした正極材料として、正スピネル型構造を持ち、空間群Fd3mを有するLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等が提案されている。

このLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は、対リチウム電位で4V級という、LiCoO<sub>2</sub>と同等の高い電位を有する。また、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は合成が容易であり、高い電池容量を有することから非常に有望な材料である。しかし、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いて構成された電池は、充放電サイクルに伴いMnが電解液中に溶解するため安定性及びサイクル特性が不十分であり、電池容量が劣化していた。

また、Feをベースとした正極材料として、LiFeO<sub>2</sub>を基本組成とする材料の検討が行われている。LiFeO<sub>2</sub>は、LiCoO<sub>2</sub>やLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>と類似の構造を有しているが、その構造は不安定であるため合成が困難である。

これに対し、リチウム二次電池の正極活物質としてオリビン構造を有する化合物、例えば一般式Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>（ただし、xが0 < x ≤ 2の範囲であり、yが0.8 ≤ y ≤ 1.2の範囲であり、Mが3d遷移金属（Fe、Mn、Co、Ni）のうち少なくとも一種を含有する。）で表される化合物が有望な材料とされている。

一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  で表される化合物のうち、例えば  $\text{LiFePO}_4$  をリチウムイオン電池の正極に用いることが、特開平9-171827号公報において提案されている。 $\text{LiFePO}_4$  は、理論容量が  $170 \text{ mAh/g}$  と大きく、初期状態において電気化学的に脱ドープ可能な  $\text{Li}$  を  $\text{Fe}$  原子 1 個当たりに 1 個含んでいるので、リチウムイオン電池の正極活物質として有望な材料である。

この  $\text{LiFePO}_4$  は、従来より、合成原料となる  $\text{Fe}$  源として、リン酸鉄  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  や酢酸鉄  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  などの 2 値の鉄の塩を用い、還元環境下にて  $800^\circ\text{C}$  という比較的高温で焼成されることにより合成されていた。

**BEST AVAILABLE C**

しかしながら、 $\text{Fe}^{2+}$  は合成雰囲気中に含まれる微量な酸素に敏感であり、容易に酸化されて  $\text{Fe}^{3+}$  となってしまう。そのため、生成物の  $\text{LiFePO}_4$  中に 3 値の鉄化合物が混在しやすく、単相の  $\text{LiFePO}_4$  を得ることは困難であった。

また、上述した合成方法により合成された  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて構成された実際の電池では、 $60 \text{ mAh/g} \sim 70 \text{ mAh/g}$  程度の実容量しか得られていないことが、上記公報において報告されている。その後、Journal of the Electrochemical Society, 144, 1188 (1997)において  $120 \text{ mAh/g}$  程度の実容量が報告されているが、理論容量が  $170 \text{ mAh/g}$  であることを考えると、十分な容量を有しているとはいえない。

また、 $\text{LiFePO}_4$  と  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とを比較すると、 $\text{LiFePO}_4$  は体積密度が  $3.6 \text{ g/cm}^3$  であり、平均電圧が  $3.4 \text{ V}$  であるのに対し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は、体積密度が  $4.2 \text{ g/cm}^3$  であり、平均電圧が  $3.9 \text{ V}$  であり、 $120 \text{ mAh/g}$  の容量を有している

ことから、 $\text{LiFePO}_4$ は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ よりも電圧、体積密度とともに1割程度小さいことになる。このため、同じ120 mA h/gの容量だと、 $\text{LiFePO}_4$ は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ よりも重量エネルギー密度で1割以上、体積エネルギー密度で2割以上小さくなってしまう。このため、 $\text{LiFePO}_4$ で $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と同等レベルあるいはそれ以上のエネルギー密度を実現するためには、140 mA h/gあるいはそれ以上の容量が要求されるが、 $\text{LiFePO}_4$ でこのような高容量はこれまで実現されていなかった。

また、従来の合成法により得られた $\text{LiFePO}_4$ は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等の正極活物質と比較した場合、電気伝導性が低いので、負荷特性及び成形性が悪いという問題点があり、 $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質に用いて電極を作製する際には、アセチレンブラック等の導電剤を大量添加する必要があった。このため、 $\text{LiFePO}_4$ を正極活物質に用いた非水電解質二次電池では、電極のエネルギー密度が小さくなり、電極成形性も悪くなるという問題点があった。

#### 発明の開示

本発明は、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物中に、酸化された3d遷移金属Mの混入を無くし、高容量を実現する正極活物質の製造方法、及びこの正極活物質を用いることで高容量を有する非水電解質二次電池の製造方法を提供することを目的とする。特に、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物が $\text{LiFePO}_4$ である場合、3価の鉄化合物の混入を無くし、高容量を有する正極活物質の製造方法、及びこの正極活物質を用いることで高容量を有する非水電解

質二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

上述の目的を達成するために、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式  $L_i_x M_y P O_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり  $y$  が  $0 . 8 \leq y \leq 1 . 2$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有し、混合工程で、前駆体に還元剤を添加することを特徴とする。

以上のように構成された本発明に係る正極活物質の製造方法では、混合工程で前駆体中に還元剤を添加しているので、合成原料中の 3 d 遷移金属 M が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の  $L_i_x M_y P O_4$  が得られる。

また、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な正極活物質を有する正極と、正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法において、正極活物質を合成するに際し、一般式  $L_i_x M_y P O_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0 . 8 \leq y \leq 1 . 2$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有し、混合工程で、前駆体に還元剤を添加することにより正極活物質を作製することを特徴とする。

以上のように構成された本発明に係る非水電解質二次電池の製造

方法では、正極活物質を作製するに際し、混合工程で前駆体中に還元剤を添加しているので、合成原料中の 3 d 遷移金属Mが残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  が得られる。

また、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、Mが 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体中に含まれる空気を除去する脱気工程と、脱気工程で空気が除去された前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有することを特徴とする。

以上のように構成された本発明に係る正極活物質の製造方法では、脱気工程で前駆体中に含まれる空気を除去しているので、合成原料中の 3 d 遷移金属Mが残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  が得られる。

また、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な正極活物質を有する正極と、正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法において、正極活物質を作製するに際し、一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、Mが 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体中に含まれる空気を除去する脱気工程と、

脱気工程で空気が除去された前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有することを特徴とする。

以上のように構成された本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、正極活物質を作製するに際し、脱気工程で前駆体中に含まれる空気を除去しているので、合成原料中の 3 d 遷移金属Mが残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  が得られる。

また、負荷特性及び成形性に優れ、高容量を実現する正極活物質の製造方法、及びこの正極活物質を用いることで理論容量である 170 mA h / g に迫る高容量を有する非水電解質二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

上述の目的を達成するために、本発明に係る正極活物質の製造方法は、一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり  $y$  が  $0 . 8 \leq y \leq 1 . 2$  の範囲であり、Mが 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有し、合成原料又は前駆体に、導電性材料を添加することを特徴とする。

以上のように構成された本発明に係る正極活物質の製造方法では、合成原料又は前駆体に、導電性材料を添加する。これにより、製造された正極活物質は良好な負荷特性及び電極成形性を示し、高容量を実現するものとなる。

また、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な正極活物質を有する正極と、記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能

な負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法において、一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有し、合成原料又は前駆体に、導電性材料を添加することにより上記正極活物質を合成することを特徴とする。

以上のように構成された本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法では、正極活物質を合成する際に、合成原料又は前駆体に導電性材料を添加する。これにより、この正極活物質は良好な負荷特性及び電極成形性を示すので、製造された非水電解質二次電池としては高容量を有するものとなる。

BEST AVAILABLE COPY

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明を適用した非水電解質二次電池の一構成例を示す断面図である。

図 2 は、実施例 1 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す特性図である。

図 3 は、比較例 1 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す特性図である。

図 4 は、実施例 1 の電池についての充放電特性を示す特性図である。

図 5 は、実施例 1 の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す特性図である。

図 6 は、比較例 1 の電池についての充放電特性を示す特性図である。

図 7 は、比較例 1 の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す特性図である。

図 8 は、実施例 3 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す特性図である。

図 9 は、比較例 2 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  の粉末 X 線回折パターンを示す特性図である。

図 10 は、実施例 3 の電池についての充放電特性を示す特性図である。

図 11 は、実施例 3 の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す特性図である。

図 12 は、 $\text{LiFePO}_4$  を合成する際の焼成温度と電池の充放電容量との関係を示す特性図である。

図 13 は、比較例 2 の電池についての充放電特性を示す特性図である。

図 14 は、比較例 2 の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す特性図である。

図 15 は、実施例 7 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  カーボン複合体の粉末 X 線回折パターンを示す特性図である。

図 16 は、実施例 8 で合成された  $\text{LiFePO}_4$  カーボン複合体の粉末 X 線回折パターンを示す特性図である。

図 17 は、実施例 9 で合成された  $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$  カーボ

ン複合体の粉末X線回折パターンを示す特性図である。

図18は、比較例1で合成されたLiFePO<sub>4</sub>の粉末X線回折パターンを示す特性図である。

図19は、実施例7の電池についての充放電特性を示す特性図である。

図20は、実施例7の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を示す特性図である。

図21は、実施例8の電池についての負荷特性を示す特性図である。

図22は、実施例9の電池についての充放電特性を示す特性図である。

図23は、実施例7及び比較例1の電池の負荷特性を示す特性図である。

図24は、比較例4の電池についての充放電特性を示す特性図である。

図25は、実施例10～12で合成されたLiFePO<sub>4</sub>カーボン複合体の粉末X線回折パターンを示す特性図である。

図26は、比較例5で合成されたLiFePO<sub>4</sub>の粉末X線回折パターンを示す特性図である。

図27は、実施例11の電池についての充放電特性を示す特性図である。

図28は、実施例12の電池についての充放電特性を示す特性図である。

図29は、比較例4の電池についての充放電特性を示す特性である。

図30は、実施例10～12のLiMnPO<sub>4</sub>カーボン複合体及び比較例5のLiMnPO<sub>4</sub>の体積粒度分布を示す特性図である。

図31は、実施例12のLiMnPO<sub>4</sub>カーボン複合体について、体積粒度分布を通過分積算で示した特性図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、発明を詳細に説明する。

本発明を適用して製造される非水電解質二次電池はいわゆるリチウムイオン二次電池であり、基本的な構成要素として、正極活物質を含有する正極、負極、非水電解質を備える。

そして、この正極活物質は、オリビン構造を有し、一般式Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>（ただし、xが0<x≤2の範囲であり、yが0.8≤y≤1.2の範囲であり、Mが3d遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。）で表される化合物を含有する。

一般式Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>で表される化合物としては、例えば、Li<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>(Fe, Mn)<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>(Fe, Co)<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>(Fe, Ni)<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>(Cu, Mn)<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>(Cu, Co)<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>x</sub>(Cu, Ni)<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>等（なお、（ ）内の組成比は任意である。）が挙げられる。

一般式Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>で表される化合物は、粒子径が10μm以下の粒子を含有することが好ましい。また、一般式Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>で表される化合物の比表面積は0.5m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。

上述した正極活物質として、一般式  $L_i_xM_yPO_4$  で表される化合物を製造する場合、まず、一般式  $L_i_xM_yPO_4$  で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程を行う。次に、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程を行う。この時、混合工程において前駆体に還元剤を添加する。

そこで、一般式  $L_i_xM_yPO_4$  で表される化合物として、例えば  $L_iFePO_4$  を合成する製造方法について説明する。

混合工程では、合成原料であるシュウ酸鉄 ( $FeC_2O_4$ ) と、リン酸水素アンモニウム ( $NH_4H_2PO_4$ ) と、炭酸リチウム ( $Li_2CO_3$ ) とを所定比で混合したものに、還元剤として例えば鉄粉 ( $Fe$ ) を添加し、これらの物質を十分に混合して前駆体とする。

焼成工程では、この前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中で、所定の温度で焼成する。これにより、 $LiFePO_4$  が合成される。

$LiFePO_4$  の合成時において前駆体中に空気が残存していると、2価の鉄化合物であるシュウ酸鉄中の  $Fe^{2+}$  は、空気中の酸素によって酸化されて  $Fe^{3+}$  となることがある。このため、3価の鉄化合物が、合成された  $LiFePO_4$  中に不純物として混入することがある。

本発明では、 $LiFePO_4$  を合成する際に、混合工程において還元剤として鉄粉を添加している。前駆体中に含有される鉄粉は、2価の鉄化合物であるシュウ酸鉄中の  $Fe^{2+}$  が前駆体中に含まれる空気中の酸素によって酸化されて  $Fe^{3+}$  となった場合、この  $Fe^{3+}$  を  $Fe^{2+}$  に還元する。これにより、3価の鉄化合物が合成された  $LiFePO_4$  中に混入せず、単相の  $LiFePO_4$  を得ることができる。

また、この鉄粉は、還元剤として添加されると共に合成原料の一

部となり、最終生成物である  $\text{LiFePO}_4$  中に合成されている。このように、還元剤を  $\text{LiFePO}_4$  の合成原料の一部とすると、不純物が混入する虞がなく、単相の  $\text{LiFePO}_4$  を得ることができる。また、還元剤を  $\text{LiFePO}_4$  の合成原料の一部とすると、反応終了後に残存している還元剤を除去する必要が無くなり、 $\text{LiFePO}_4$  を効率的に合成することが可能となる。

還元剤或いは  $\text{LiFePO}_4$  の合成原料の一部として鉄粉を用いる場合、この鉄粉は、鉄原料中の Fe の総和に対して 1 重量% ~ 30 重量% の範囲で前駆体に添加されることが好ましい。鉄粉の添加量が 1 重量% よりも少ないと、 $\text{Fe}^{2+}$  の酸化を十分に防止することができない。また、鉄粉 (Fe) は、ショウ酸鉄 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ) 中の  $\text{Fe}^{2+}$  に比べて反応性が低いため、鉄粉の添加量が 30 重量% よりも多いと、 $\text{LiFePO}_4$  の合成反応が十分に進行しない。従って、鉄粉の添加量を、鉄原料中の Fe に対して 1 重量% ~ 30 重量% の範囲とすることで、合成反応を妨げることなく、 $\text{Fe}^{2+}$  の酸化を防止して、単相の  $\text{LiFePO}_4$  を得ることができる。

なお、還元剤としては、焼成工程後において固体生成物が残存しない限り、鉄粉以外にも、例えばショウ酸、ギ酸、水素等を還元剤として用いることができる。

本手法では、上述したように前駆体に還元剤を添加することにより、微量酸素による 3 倍の鉄化合物の生成を抑制し、また、窒素気流中で前駆体の焼成を行うことによって、例えば 300 °C という、従来の 800 °C に比べてはるかに低い温度でも  $\text{LiFePO}_4$  を合成することが可能となった。言い換えると、従来に比べてより広い温度範囲で  $\text{LiFePO}_4$  を合成することが可能となり、前駆体を焼成

する温度（以下、焼成温度と称する。）の選択の幅が広がった。従来のように焼成温度が 800°C と高い場合、その分エネルギーを消費することになり、また、反応装置等に与える負荷も大きかった。

本発明者らは、LiFePO<sub>4</sub>を合成する際に前駆体を焼成する温度と、LiFePO<sub>4</sub>を活物質として用いた電池の容量との関係に着目し、高容量を実現する LiFePO<sub>4</sub>を合成するのに最適な焼成温度について検討した。

その結果、LiFePO<sub>4</sub>の前駆体を焼成する焼成温度は 350°C 以上、790°C 以下の範囲の温度とすることが好ましいことがわかった。焼成温度が 350°C よりも低いと、化学反応と結晶化が十分に進行しない虞があり、均一な LiFePO<sub>4</sub>を得ることができない可能性がある。また、焼成温度が 790°C よりも高いと、結晶化が過剰に進行する虞があり、リチウムの拡散が妨げられる可能性がある。従って、350°C 以上、790°C 以下の範囲で前駆体を焼成して LiFePO<sub>4</sub>を合成することで均一な LiFePO<sub>4</sub>を得ることができ、従来の製造方法で合成された LiFePO<sub>4</sub>の容量である 120 mAh/g を上回る高容量を実現することができる。

また、焼成温度は、450°C 以上、700°C 以下の範囲であることがより好ましい。450°C 以上、700°C 以下の範囲で前駆体を焼成して LiFePO<sub>4</sub>を合成することで、LiFePO<sub>4</sub>理論容量である 170 mAh/g に迫る高い実容量を得ることができる。

上述したような正極活物質の製造方法では、Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>を合成する際に前駆体中に還元剤を添加するので、3d遷移金属である M の酸化が防止されており、不純物の混入が無く、単相の Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>PO<sub>4</sub>を合成することができる。また、従来よりも低い焼成温度で Li

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を合成することができる。従って、この正極活物質の製造方法によれば、高容量を実現する $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を得ることができる。

そして、上述のようにして合成された $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を正極活物質として用いることにより、リチウムイオンのドープ／脱ドープが良好に行われて、高容量を有し、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を製造することができる。

また、正極活物質となる $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、以下に示すようにして製造することも可能である。まず、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程を行う。次に、混合工程で得られた前駆体中に含まれる空気を除去する脱気工程を行う。そして、脱気工程で空気が除去された上記前駆体を焼成して反応させる焼成工程を行うことにより、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を得る。

ここでは、一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ で表される化合物として、例えば $\text{LiFePO}_4$ を合成する他の製造方法について説明する。

混合工程では、合成原料である酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) とリン酸水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを所定比で混合して前駆体とする。

脱気工程では、この前駆体を十分に均一化するとともに脱空気処理を施して、前駆体中に含有される空気を除去する。脱空気処理としては、例えば、前駆体の雰囲気を真空置換後、不活性ガスを導入する。これにより、前駆体中に含まれる空気が除去される。また、他の脱空気処理の例としては例えば、沸点が250°C以下の溶媒を前駆体と共に存させ、不活性ガス中で上記溶媒を蒸発させる。これにより、前駆体中に含まれる空気が除去される。上記沸点が250°C

以下の溶媒としては、例えば水、エタノール等が挙げられる。

焼成工程では、脱空気処理が施された前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中で、所定の温度で焼成する。これにより、 $\text{LiFePO}_4$ が合成される。

$\text{LiFePO}_4$ の合成時において前駆体中に空気が残存していると、2価の鉄化合物である酢酸鉄中の $\text{Fe}^{2+}$ は、空気中の酸素によって酸化されて $\text{Fe}^{3+}$ となることがある。このため、3価の鉄化合物が、合成された $\text{LiFePO}_4$ 中に不純物として混入することがある。

本発明では、脱空気処理を施して前駆体中に含まれる空気を除去して、酢酸鉄中の $\text{Fe}^{2+}$ の酸化を防止している。これにより、3価の鉄化合物が合成されたの $\text{LiFePO}_4$ 中に混入せず、単相の $\text{LiFePO}_4$ を得ることができる。

また、この $\text{LiFePO}_4$ を合成する際に前駆体を焼成する温度である焼成温度は、上述した焼成温度の範囲と同様に、350°C以上、790°C以下の範囲とすることが好ましい。

上述したような正極活物質の製造方法では、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を合成する際に、前駆体中に含まれる空気を除去するので、3d遷移金属であるMの酸化が防止されている。これにより、不純物が混入せず、単相の $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ が得られる。また、低い焼成温度で $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を合成することができる。従って、この正極活物質の製造方法によれば、高容量を実現する $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を得ることができる。

そして、上述のようにして合成された $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を正極活物質として用いることにより、リチウムイオンのドープ／脱ドープが良好に行われて、高容量を有し、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を製造することができる。

更に、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を含有する正極活物質として、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ と導電性材料とからなる複合体試料を合成する場合、まず、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程を行う。次に、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程を行う。この時、合成原料又は前駆体に導電性材料を添加する。

この導電性材料としてはカーボン、銀、導電性高分子等が挙げられる。また、カーボンとしては、例えばグラファイト、アセチレンブラック等の各種カーボンブラックが挙げられる。

また、導電性材料は、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ の 100 重量部に対し、0.5～20 重量部の範囲で添加されることが好ましい。導電性材料の量が 0.5 重量%未満である場合、十分な効果を得られない虞がある。一方、導電性材料の量が 20 重量%を越える場合、酸化の主体となる M が正極活物質中に占める割合が少なく、非水電解液二次電池としてはエネルギー密度が小さくなる可能性がある。

従って、正極活物質は、導電性材料が  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  の 100 重量部に対し、0.5～20 重量部の範囲で添加されることにより、負荷特性及び電極成形性の向上を実現し、この複合体試料を正極活物質とする非水電解質二次電池としては、高容量を有するものとなる。

正極活物質として複合体試料を合成する製造方法について、ここでは  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  として  $\text{LiFePO}_4$  と、導電性材料としてカーボンとからなる  $\text{LiFePO}_4$ -カーボン複合体を合成する製造方法について説明する。

$\text{LiFePO}_4$  の前駆体中にカーボンを添加する場合、混合工程では、合成原料として、ショウ酸鉄 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ) と、リン酸水素ア

ンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを所定比で十分に混合して前駆体とする。次に、この前駆体を窒素等の不活性ガス雰囲気中において低温で仮焼きする。そして、仮焼き後の前駆体とカーボンとを混合して粉碎する。焼成工程では、窒素等の不活性ガス雰囲気中で所定の温度で焼成し、これにより  $\text{LiFePO}_4$  カーボン複合体を得る。

また、 $\text{LiFePO}_4$  の合成原料中にカーボンを添加する場合、混合工程では、ショウ酸鉄 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ) とリン酸水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とからなる合成原料にカーボンを始めから添加して混合し、次に窒素等の不活性ガス雰囲気中において低温で仮焼きする。焼成工程では、更に窒素等の不活性ガス雰囲気中において所定の温度で焼成し、これにより、 $\text{LiFePO}_4$  カーボン複合体を得る。

本手法では、上述したように合成原料の混合を十分に行って前駆体を作製する。合成原料を十分に混合することで、各原料が均一に混ざり合い、接触点が増えた前駆体を得ることができる。そして、この前駆体を窒素気流中で焼成して合成を行うことにより、例えば  $300^\circ\text{C}$  という、従来の方法で  $\text{LiFePO}_4$  を合成する焼成温度である  $800^\circ\text{C}$  に比べてはるかに低い温度で、前駆体を焼成して複合体試料を合成することが可能となった。

言い換えると、広い温度範囲で  $\text{LiFePO}_4$  カーボン複合体を合成することが可能となり、合成時の温度の選択の幅が広がった。この焼成温度は、 $350^\circ\text{C}$  以上、 $790^\circ\text{C}$  以下の範囲とすることが好ましく、 $450^\circ\text{C}$  以上、 $700^\circ\text{C}$  以下の範囲であることがより好ましい。

また、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ において、Mとして酸化還元電位がFeよりも高いMnを含有する化合物及び導電性材料からなる複合体試料、例えば $\text{LiFe}_{x-\text{x}}\text{Mn}_{1-\text{x}}\text{PO}_4$ とカーボンとからなる複合体を正極活物質として合成する場合、混合工程において、合成原料としてシュウ酸鉄( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ )、リン酸水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )及び炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )と、酢酸マンガン4水和物( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )又は炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )とを所定比で混合し、それ以外は上述した $\text{LiFePO}_4$ カーボン複合体を合成する手法と同様にすることで、 $\text{LiFe}_{x-\text{x}}\text{Mn}_{1-\text{x}}\text{PO}_4$ カーボン複合体が得られる。

また、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ (ただし、xが $0 < x \leq 2$ の範囲であり、yが $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲である。)とカーボンとからなる $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ カーボン複合体を正極活物質として合成する場合、混合工程において、合成原料として炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )とリン酸水素アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )と炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )とを所定比で十分に混合して前駆体とすること以外は、上述した $\text{LiFePO}_4$ カーボン複合体を合成する手法と同様にすることで、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ カーボン複合体が得られる。

従来のオリビン型 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ は導電性が低いため、Mnの酸化が困難であった。そこで、本発明者らは、オリビン型 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ の合成原料又は前駆体にカーボンを添加して、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ の導電性が向上した $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ カーボン複合体を合成した。

この $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ カーボン複合体は、Mnの酸化が新たに発生するので、正極活物質として用いることができる。

以上のように構成され、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ と導電性材料とからなる複

合体試料を合成する正極活物質の製造方法によれば、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_z$ 単独からなる正極活物質と比較すると、良好な負荷特性及び電極成形性を示す正極活物質を合成することができる。また、このようにして製造された正極活物質は、電極作製時に新たに加える導電剤が少量であっても、良好な負荷特性及び電極成形性が実現されたものとなり、更に、体積密度の大きい導電剤、例えばグラファイト等の使用が可能なものとなる。

従って、この複合体試料を正極活物質として含有する非水電解質二次電池は、電極内での電子の移動が円滑に起こるので、高容量であり、良好なサイクル特性を有するものとなる。また、非水電解質二次電池としては、正極合剤に新たな導電剤を添加する必要がなくなるので、電極体積を高く維持することが可能となり、エネルギー密度が大きいものとなる。

上述のようにして合成された正極活物質を用いた非水電解質二次電池は、電解質が液状の電解液である非水電解液二次電池1である場合、図1に示すように、正極2と、正極2を収容する正極缶3と、負極4と、負極4を収容する負極缶5と、正極2と負極4との間に配されたセパレータ6と、絶縁ガスケット7とを備え、正極缶4及び負極缶5内に非水電解液が充填されてなる。

正極2は、例えばアルミニウム箔からなる正極集電体上に、上述のようにして合成された正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液二次電池の正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

正極缶3は、正極2を収容するものであり、また、非水電解液二

次電池 1 の外部正極となる。

負極 4 は、負極活物質となる例えば金属リチウム箔からなる。また、負極活物質として、リチウムをドープ／脱ドープ可能な材料を用いる場合には、負極 4 は、負極集電体上に、上記負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。負極集電体としては、例えばニッケル箔等が用いられる。リチウムをドープ／脱ドープ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドープされた導電性高分子、層状化合物（炭素材料や金属酸化物など）が用いられている。負極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液二次電池の負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

負極缶 5 は、負極 4 を収容するものであり、また、非水電解液二次電池 1 の外部負極となる。

セパレータ 6 は、正極と、負極とを離間させるものであり、この種の非水電解液二次電池のセパレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができ、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、セパレータ 6 の厚みはできるだけ薄いことが必要である。具体的には、セパレータ 6 の厚みは例えば 50  $\mu\text{m}$  以下が適当である。

絶縁ガスケット 7 は、負極缶 5 に組み込まれ一体化されている。この絶縁ガスケット 7 は、正極缶 3 及び負極缶 5 内に充填された非水電解液の漏出を防止するためのものである。

非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチルラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル1, 3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>を使用することが好ましい。

そして、非水電解液二次電池1は、例えば以下に示すようにして製造される。

正極2としては、まず、正極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を集め体上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより正極2が作製される。負極4としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を集め体上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を

形成することにより負極4が作製される。非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

次に、正極2を正極缶3に収容し、負極4を負極缶5に収容し、正極2と負極4との間に、ポリプロピレン製多孔質膜等からなるセパレータ6を配する。正極缶3及び負極缶5内に非水電解液を注入し、絶縁ガスケット7を介して正極缶3と負極缶5とをかしめて固定することにより、非水電解液二次電池1が完成する。

なお、上述した実施の形態では、非水電解質二次電池として非水電解液を用いた非水電解液二次電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解質として、固体電解質や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた場合にも適用可能である。また、本発明は、非水電解質二次電池の形状として、円筒型、角型、コイン型又はボタン型等である場合や、薄型、大型等の種々の大きさである場合にも適用可能である。

なお、上述した実施の形態では、正極活物質として、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ とカーボンとからなる $\text{LiFePO}_4$ -カーボン複合体、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ とカーボンとからなる複合体試料、又は $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ とカーボンとからなる $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$ -カーボン複合体を合成する正極活物質の製造方法について説明したが、正極活物質の構成元素としては、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ を基本組成としていれば良く、上述したように焼成温度が350°C以上、790°C以下の範囲で反応と結晶化が進行する限り、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ にあらゆる元素を添加或いは置換されても構わない。また、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ には、欠陥が存在していても構わない。

また、上述した本実施の形態では、正極活物質を製造するに際し、

一般式  $L_i_xM_yPO_4$  で表される化合物の合成原料となる粉末状の物質を混合して焼成する固相反応による方法を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、固相反応以外の種々の化学合成法を適用することができる。

なお、 $L_i_xM_yPO_4$  の合成原料としては、反応性の高い原料を用いることが好ましく、例えば  $LiFePO_4$  の合成原料としては、上述した化合物以外にも、例えば水酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、リン酸リチウム、リン酸第一鉄、酸化第一鉄等、種々の原料を用いることが可能である。

以下、本発明を適用した具体的な実施例及び比較例について、実験結果に基づいて説明する。

#### < 実験 1 >

実験 1 では、正極活物質として  $LiFePO_4$  を合成する際に、前駆体中に還元剤として鉄粉を添加した実施例、及び鉄粉を添加しない比較例を合成し、これらの正極活物質を用いた非水電解液二次電池を複数作製した。そして、各々の正極活物質及び非水電解液二次電池について、特性の違いを評価した。

#### 実施例 1

まず、 $LiFePO_4$  を合成した。 $LiFePO_4$  を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム ( $NH_4H_2PO_4$ ) を予め十分に粉碎した。次に、鉄粉 (Fe) と、シュウ酸鉄二水和物 ( $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $NH_4H_2PO_4$ ) と、炭酸リチウム ( $Li_2CO_3$ ) とを、モル比が 0.4 : 1.6 : 2 : 1 になるように乳鉢で 30 分間混合して、前駆体とした。次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で 300

℃、12時間の仮焼きを行った。その後、前駆体を窒素雰囲気下、600℃で24時間焼成することによりLiFePO<sub>4</sub>を合成した。

そして、上述のようにして得られたLiFePO<sub>4</sub>を正極活物質として用いて電池を作製した。まず、正極活物質として乾燥したLiFePO<sub>4</sub>を70重量%と、導電剤としてアセチレンブラックを25重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量%とを、溶媒としてジメチルホルムアミド中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッヂ社製の#1300を用いた。次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100℃で1時間乾燥して正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを、直径15.5mmの円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極1個には、60mgの活物質が担持されている。

また、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。更に、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/lの濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかじめて固定することにより、2025型のコイン型テストセルを作製した。

### 実施例2

合成原料としてシュウ酸鉄の代わりに酢酸鉄を用い、鉄粉(Fe)と、酢酸鉄(Fe(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)と、リン酸二水素アンモ

ニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 0.2 : 1.8 : 2 : 1 になるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして  $\text{LiFePO}_4$  を合成し、得られた  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて、テストセルを作製した。

#### 比較例 1

還元剤を添加せず、合成原料としてショウ酸鉄二水和物 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 2 : 2 : 1 なるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして  $\text{LiFePO}_4$  を合成し、得られた  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて、テストセルを作製した。

つぎに、上述したような方法により合成された  $\text{LiFePO}_4$  について、粉末X線回折パターンを測定した。粉末X線回折の測定条件をつぎに示す。

使用装置：リガク RINT 2500 回転対陰極

X線： $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 100 mA

ゴニオメータ：縦型標準、半径 185 mm

カウンタモノクロメータ：使用

フィルタ：使用しない

スリット幅：

ダイバージェントスリット (DS) = 1°

レシービングスリット (RS) = 1°

スキヤッタリングスリット (SS) = 0.15 mm

計数装置：シンチレーションカウンタ

測定法：反射法、連続スキャン

走査範囲： $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$

スキャンスピード： $4^\circ/\text{分}$

実施例1で合成されたLiFePO<sub>4</sub>の粉末X線回折パターンを図2に示す。図2から、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物の存在は確認されず、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていることがわかる。

また、320°Cから850°Cの範囲内でのいくつかの温度ポイントにおいて前駆体を焼成することで、同様にLiFePO<sub>4</sub>を合成したが、320°Cから850°Cの範囲で合成されたLiFePO<sub>4</sub>は、いずれも不純物が存在せず、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られたことが確認された。

また、実施例2で合成されたLiFePO<sub>4</sub>の粉末X線回折パターンから、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物の存在は確認されず、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていることが確認された。

一方、比較例1で合成されたLiFePO<sub>4</sub>の粉末X線回折パターンを図3に示す。図3から、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物が存在し、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていないことがわかる。なお、図3においては、不純物に帰属されるピークに\*マークを付している。この不純物は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等、3価の鉄化合物であると考えられる。

また、上述のようにして作製されたテストセルについて、充放電試験を行った。充放電試験としては、まず、各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が4.5Vになった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を4.5Vに保持した状態で充電を行った。そして、電流が0.01mA/cm<sup>2</sup>以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0V

まで低下した時点で放電を終了させた。なお、充電、放電ともに常温（23°C）で行い、このときの電流密度は0.12mA/cm<sup>2</sup>とした。

実施例1の電池についての充放電特性を図4に示す。図4より、実施例1の電池は、3.4V付近に平坦な電位を有しており、理論容量である170mAh/gにせまる163mAh/gという大きな可逆充放電容量を発生していることがわかる。また、

また、実施例1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図5に示す。図5から、実施例1の電池は、サイクル劣化は0.1%/サイクル以下と極めて小さく、安定した電池特性を有していることがわかる。

一方、比較例1の電池についての充放電特性を図6に示す。また、比較例1の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図7に示す。図6及び図7より、比較例1の電池では、サイクル特性は良いものの、初期段階における容量損失が大きく、充放電効率が低いことがわかる。

従って、LiFePO<sub>4</sub>を合成する際に、前駆体中に還元剤を添加することで、前駆体中のFe<sup>2+</sup>が残存酸素によって酸化されてFe<sup>3+</sup>となるのを防ぎ、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られることがわかった。そして、この単相のLiFePO<sub>4</sub>を正極活物質として用いた電池は、充放電特性、サイクル特性に優れるものとなることがわかった。

#### <実験2>

実験2では、正極活物質としてLiFePO<sub>4</sub>を合成する際に、前駆体に対して脱空気処理を施した実施例、及び鉄粉を添加しない比較例を合成し、これらの正極活物質を用いた非水電解液二次電池を

複数作製した。そして、各々の正極活物質及び非水電解液二次電池について、特性の違いを評価した。

### 実施例 3

まず、 $\text{LiFePO}_4$ を合成した。 $\text{LiFePO}_4$ を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) を予め十分に粉碎した。次に、酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるよう乳鉢で 30 分間混合して前駆体とした。

次に、この前駆体を電気炉に投入し、雰囲気を真空置換した後、電気炉中に窒素ガスを導入した。次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で 300°C、12 時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、前駆体を 600°C で 24 時間焼成することにより  $\text{LiFePO}_4$  を合成した。

そして、得られた  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様にしてテストセルを作製した。

**BEST AVAILABLE COPY**

### 実施例 4

まず、 $\text{LiFePO}_4$ を合成した。 $\text{LiFePO}_4$ を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) を予め十分に粉碎した。次に、酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるよう乳鉢で 30 分間混合した後、さらに水を溶媒として直径 2 mm のジルコニアボールを用いて 48 時間混合した。

次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気

流下、120°Cの電気炉で焼成することにより残留水分を除去し、極めて均一性の高い前駆体を得た。次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で300°C、12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、前駆体を600°Cで24時間焼成することによりLiFePO<sub>4</sub>を合成した。

そして、得られたLiFePO<sub>4</sub>を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

#### 実施例5

まず、LiFePO<sub>4</sub>を合成した。LiFePO<sub>4</sub>を合成するには、まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)を予め十分に粉碎した。その後、酢酸鉄(Fe(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)と、リン酸二水素アンモニウム(NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)と、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)とを、モル比が2:2:1になるよう乳鉢で30分間混合した後、さらにエタノールを溶媒とし直径2mmのジルコニアボールを用いて48時間混合した。

次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気流下、120°Cの電気炉で加熱することにより残留エタノールを除去し、極めて均一性の高い前駆体を得た。次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で300°C、12時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、前駆体を600°Cで24時間焼成することによりLiFePO<sub>4</sub>を合成した。

そして、得られたLiFePO<sub>4</sub>を正極活物質として用いて、実施例1と同様にしてテストセルを作製した。

#### 実施例6

まず、LiFePO<sub>4</sub>を合成した。LiFePO<sub>4</sub>を合成するには、

まず、結晶子サイズの大きい原料のリン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) を予め十分に粉碎した。その後、酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように乳鉢で 30 分間混合した後、さらにアセトンを溶媒とし直径 2 m のジルコニアボールを用いて 48 時間混合した。

次に、この混合物を粘土状になるまで乾燥した。その後、窒素気流下、120°C の電気炉で焼成することにより残留アセトンを除去し、極めて均一性の高い前駆体を得た。次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で 300°C、12 時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、前駆体を 600°C で 24 時間焼成することにより  $\text{LiFePO}_4$  を合成した。

そして、得られた  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様にしてテストセルを作製した。

#### 比較例 2

まず、 $\text{LiFePO}_4$  を合成した。 $\text{LiFePO}_4$  を合成するには、まず、酢酸鉄 ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように乳鉢で 30 分間混合して前駆体とした。次に、この前駆体に対して、窒素雰囲気下で 300°C、12 時間の仮焼きを行った後、窒素雰囲気下、前駆体を 600°C で 24 時間焼成することにより  $\text{LiFePO}_4$  を合成した。そして、得られた  $\text{LiFePO}_4$  を正極活物質として用いて、実施例 1 と同様にしてテストセルを作製した。

以上のようにして合成した  $\text{LiFePO}_4$  について、上述した測定

条件にて粉末X線回折パターンを測定した。

実施例3で合成されたLiFePO<sub>4</sub>の粉末X線回折パターンを図8に示す。図8から、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物の存在は確認されず、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていることがわかる。

また、実施例4～実施例6で合成されたLiFePO<sub>4</sub>の粉末X線回折パターンからも、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物の存在は確認されず、いずれも単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていることが確認された。

一方、比較例2で合成されたLiFePO<sub>4</sub>の粉末X線回折パターンを図9に示す。図9から、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物が存在し、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていないことがわかる。なお、図9においては、不純物に帰属されるピークに\*マークを付している。この不純物は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等、鉄(III)化合物であると考えられる。

また、以上のようにして作製されたテストセルについて、実験1で上述した方法と同様にして充放電試験を行った。

実施例3の電池について、1サイクル目から3サイクル目までの充放電特性を図10に示す。図10より、実施例3の電池は、3.4V付近に平坦な電位を有しており、理論容量である170mA h/gにせまる163mA h/gという大きな可逆充放電容量を発生していることがわかる。

また、実施例3の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図11に示す。図11から、実施例3の電池は、サイクル劣化は0.1%/サイクル以下と極めて小さく、安定した電池特性を有していることがわかる。

また、実施例4～実施例6の電池についても、実施例3の電池と同様に、高い充放電容量及び優れたサイクル特性を有していることが確認された。

また、前駆体の焼成温度を変えたこと以外は実施例6と同様にしてテストセルを作製し、それらの電池の充放電容量を調べた。前駆体の焼成温度と電池の充放電容量との関係を図12に示す。図12より、350°C以上、790°C以下の範囲でLiFePO<sub>4</sub>を合成することで、従来の非水電解質二次電池の120mA h/gを上回る高容量を実現することができる事がわかった。

一方、比較例2の電池についての充放電特性を図13に示す。また、比較例2の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図14に示す。図13及び図14より、比較例2の電池では、サイクル特性は良いものの、初期段階における容量損失が大きく、充放電効率が低いことがわかる。

従って、LiFePO<sub>4</sub>を合成する際に、前駆体に対して脱気処理を施すことで、前駆体中のFe<sup>2+</sup>が残存酸素によって酸化されてFe<sup>3+</sup>となるのを防ぎ、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られることがわかった。そして、この単相のLiFePO<sub>4</sub>を正極活性物質として用いた電池は、充放電特性、サイクル特性に優れるものとなることがわかった。

#### <実験3-1>

実験3-1では、LiFePO<sub>4</sub>又はLiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>を含有する種々の正極活性物質を合成し、これらの正極活性物質を用いた非水電解液二次電池を作製した。そして、各々の非水電解液二次電池について特性の違いを評価した。

実施例 7

正極活物質として  $\text{LiFePO}_4$  と導電性物質であるカーボンとからなる  $\text{LiFePO}_4$ -カーボン複合体を合成し、これを用いた非水電解液二次電池を作製した。

まず、シュウ酸鉄二水和物 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) と、リン酸二水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比が 2 : 2 : 1 になるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した。次に、窒素雰囲気下で 300°C、2 時間の仮焼きをすることにより前駆体を得た。次に、この前駆体とグラファイトとを重量比が 90 : 10 となるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した。その後、前駆体を窒素雰囲気下、550°Cで 24 時間焼成することにより  $\text{LiFePO}_4$ -カーボン複合体を合成した。

BEST AVAILABLE COPY

次に、上述のようにして得られた  $\text{LiFePO}_4$ -カーボン複合体を正極活物質として用いて電池を作製した。まず、正極活物質として乾燥した  $\text{LiFePO}_4$ -カーボン複合体を 97 重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量%とを、溶媒として N-メチルビロリドン中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッヂ社製の #1300 を用いた。次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100°Cで 1 時間乾燥して正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを直径 15.5 mm の円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極 1 個には、60 mg の活物質が担持されている。次に、リチウム金属箔を正極と略同形

に打ち抜くことにより負極とした。次に、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/lの濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025型のコイン型の非水電解液二次電位をテストセルとして作製した。

#### 実施例8

実施例7と同様にしてLiFePO<sub>4</sub>の前駆体を調整し、この前駆体と、グラファイトと、アセチレンブラックとを、重量比が90:5:5となるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した以外は実施例7と同様にして、LiFePO<sub>4</sub>カーボン複合体を合成した。

そして、上述のようにして得られたLiFePO<sub>4</sub>カーボン複合体を正極活物質として用いて、実施例7と同様にしてテストセルを作製した。

#### 実施例9

正極活物質としてLi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>カーボン複合体を合成し、Li<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>カーボン複合体を正極活物質としたテストセルを作製した。

まず、ショウ酸鉄二水和物 (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) と、酢酸マンガン4水和物 (Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>) と、リン酸二水素アンモニウム (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) と、炭酸リチウム (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) とを、モル比が1:1:2:1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉

碎して、混合した。次に、窒素雰囲気下で300°C、2時間の仮焼きをすることにより前駆体を得た。次に、この前駆体と、グラファイトと、アセチレンブラックとを、重量比が90:6:4となるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した。その後、前駆体を窒素雰囲気下、450°Cで24時間焼成することによりLi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>カーボン複合体を合成した。

そして、上述のようにして得られたLi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>カーボン複合体を正極活物質として用いて、実施例7と同様にしてテストセルを作製した。

### 比較例3

比較例3としては、正極活物質としてLi<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>を合成し、Li<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>を正極活物質としたテストセルを作製した。

まず、シュウ酸鉄二水和物 (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) と、リン酸二水素アンモニウム (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) と、炭酸リチウム (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) とを、モル比が2:2:1になるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎、混合した。次に、窒素雰囲気下で300°C、2時間の仮焼きをすることにより前駆体を得た後に、前駆体を窒素雰囲気下、550°Cで24時間焼成することによりLi<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>を合成した。

次に、上述のようにして得られたLi<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>を正極活物質として用いて電池を作製した。まず、正極活物質として乾燥したLi<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>を87重量%と、導電剤としてグラファイト10重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量%とを、溶媒としてN-メチルピロリドン中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッヂ社製

の#1300を用いた。次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100°Cで1時間乾燥して正極活性物質層を形成した。そして、正極活性物質層が形成されたアルミニウムメッシュを直径15.5mmの円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極1個には、60mgの活性物質が担持されている。次に、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。次に、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/lの濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025型のコイン型非水電解液二次電池を作製した。

そして、上述のようにして実施例7～9で合成された複合体試料、及び比較例3で作製されたLiFePO<sub>4</sub>について、実験1で上述した粉末X線回折の測定条件と同様にして、粉末X線回折パターンを測定した。以上の粉末X線回折の測定結果を図15～図18に示す。

実施例7で合成されたLiFePO<sub>4</sub>カーボン複合体の粉末X線回折パターンを図15に示す。図15から、約26°のグラファイトの回折ピークを除き、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物の存在は確認されず、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていることがわかる。なお、図15においては、グラファイトに帰属されるピークにマーカーを付している。

また、320°Cから850°Cの範囲内でのいくつかの温度ポイントにおいて前駆体を焼成することで、実施例7と同様にLiFePO<sub>4</sub>カーボン複合体を合成したが、いずれも不純物が存在せず、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られたことが確認された。

実施例8で合成されたLiFePO<sub>4</sub>カーボン複合体の粉末X線回折パターンを図16に示す。図16から、約26°のグラファイトの回折ピークを除き、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物の存在は確認されず、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていることが確認された。なお、図16においては、グラファイトに帰属されるピークに\*マークを付している。

実施例9で合成されたLi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>カーボン複合体の粉末X線回折パターンを図17に示す。また、焼成温度を500°C、600°C、700°Cとして合成したLi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>カーボン複合体の粉末X線回折パターンもあわせて図17に示す。図17から、400°Cから850°Cの範囲内でのいくつかの温度ポイントで焼成されることにより合成されたLi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>カーボン複合体は、約26°のグラファイトの回折ピークを除き、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物の存在は確認されず、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていることが確認された。なお、図17においては、グラファイトに帰属されるピークに\*マークを付している。

比較例3で合成されたLiFePO<sub>4</sub>の粉末X線回折パターンを図18に示す。図18から、生成物中にLiFePO<sub>4</sub>以外の不純物の存在は確認されず、単相のLiFePO<sub>4</sub>が得られていることがわかる。

次に、上述のようにして作製された実施例7～9及び比較例3の

テストセルに対して、以下に示すようにして充放電試験を行い、電池の特性を評価した。

充放電試験としては、まず、各テストセルに対して定電流充電を行い、電池電圧が4.5Vになった時点で、定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を4.5Vに保持した状態で充電を行った。次に、電流が0.05mA/cm<sup>2</sup>以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0Vまで低下した時点で放電を終了させた。

なお、充電、放電とともに常温(23°C)で行い、充放電特性を評価する際には、電流密度を0.12mA/cm<sup>2</sup>とした。また、負荷特性を評価する際には、異なる種々の電流密度で充放電試験を行った。以上の充放電試験により得られた結果を図19～図23に示す。

実施例7の電池についての充放電特性を図19に示す。実施例7の電池は、図19より、3.4V付近に平坦な電位を有しており、理論容量である170mAh/gにせまる155mAh/gという大きな可逆充放電容量を発生していることがわかる。

また、実施例7の電池について、サイクル回数と充放電容量との関係を図20に示す。実施例7の電池は、図20より、サイクル劣化は0.1%/cycle以下と極めて小さく、安定した電池特性を有していることがわかる。

実施例8の電池についての負荷特性を図21に示す。実施例8の電池は、図21より、0.2mAで充放電した場合には、163mAh/gという高容量が得られることがわかった。また、充放電電流密度が2mA/cm<sup>2</sup>時の可逆充放電容量は、充放電電流密度が0.2mA/cm<sup>2</sup>時の93%を維持していることがわかった。

実施例 9 の電池についての充放電特性を図 2 2 に示す。実施例 9 の電池は、図 2 2 より、理論容量である  $170 \text{ mA h/g}$  にせまる  $146 \text{ mA h/g}$  という大きな可逆充放電容量を発生しており、平均放電電位が  $3.58 \text{ V}$  を有していることがわかった。

実施例 7 及び比較例 3 電池の充放電試験による負荷特性の結果を図 2 3 に示す。実施例 7 の電池は、図 2 3 より、充放電電流密度が  $1 \text{ mA/cm}^2$  時の可逆充放電容量は、充放電電流密度が  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  時の  $90\%$  を維持していることがわかった。これに対して、比較例 3 の電池では、実施例 7 で導電材料として用いたグラファイトと同量のグラファイトを、正極合剤中に導電剤として添加されている。しかし、比較例 3 の電池は、実施例 7 の電池と比較すると電池容量が低く、負荷特性が劣っていることがわかった。

また、文献 : J. Electroche, Soc. 144, 1188(1997) より、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  を単独で正極活物質に用いた電池の充放電曲線を図 1 に示す。なお、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  を単独で正極活物質に用いた電池を比較例 4 とする。この比較例 4 の電池は、図 2 4 から、電池容量が  $75 \text{ mA h/g}$  と低いものであることがわかった。

以上の結果より、実施例 7 及び 8 の電池は、正極活物質として  $\text{LiFePO}_4$  と導電性材料としてカーボンとからなる複合体試料を合成し、これを用いた非水電解液二次電池であるので、正極活物質として一般式  $\text{LiFePO}_4$  で表される化合物を単独で用いた比較例 3 の電池と比べると、負荷特性に優れ、高容量を備えたものであることがわかった。また、実施例 9 の電池は、正極活物質として  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  と導電性材料としてカーボンとからなる複合体試料を合成し、これを用いた非水電解液二次電池であるので、正極活

物質として一般式  $\text{LiFePO}_4$  で表される化合物を単独で用いた比較例 4 の電池と比べると、負荷特性に優れ、高容量を備えたものであることがわかった。

また、実施例 7 と実施例 8 とを比べると、図 23 及び図 21 より、実施例 8 の電池は、前駆体にグラファイトを単独で添加した実施例 7 の電池に比べて、より良い負荷特性を備えることがわかった。これより、非水電解液二次電池では、正極活物質を合成する際に導電性材料であるカーボンとしてグラファイトとアセチレンブラックと併用することにより、負荷特性が向上することがわかった。

また、実施例 7 と実施例 9 とを比べると、図 19 及び図 22 より、実施例 9 の電池は、放電電位の平均値がより高い値を示している。これより、正極活物質として  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  カーボン複合体を用いることにより、より高容量で、より高電圧の非水電解液二次電池を実現することが可能であることがわかった。

### < 実験 3-2 >

実験 3-2 では、 $\text{LiMnPO}_4$  を含有する種々の正極活物質を合成し、これらの正極活物質を用いた非水電解液二次電池を作製した。そして、各々の非水電解液二次電池について特性の違いを評価した。

#### 実施例 10

正極活物質として  $\text{LiMnPO}_4$  カーボン複合体を合成し、 $\text{LiMnPO}_4$  カーボン複合体を正極活物質としたテストセルを作製した。

まず、炭酸マンガン ( $\text{MnCO}_3$ ) とリン酸水素アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) と炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) とを、モル比で 2 : 2 : 1 となるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎した。次に、窒素雰囲気下で 280°C、3 時間の仮焼きをすることにより前駆体

を得た。次に、この前駆体とアセチレンブラックとを、重量比で 9 5 : 5 となるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎した。その後、前駆体を窒素雰囲気下、600°Cで24時間焼成することにより LiMnPO<sub>4</sub>カーボン複合体を合成した。

次に、上述のようにして得られた LiMnPO<sub>4</sub>カーボン複合体を正極活物質として用いて電池を作製した。まず、正極活物質として乾燥した LiMnPO<sub>4</sub>カーボン複合体を 97 重量%と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 3 重量%とを、溶媒として N-メチル-2-ピロリドン中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製した。なお、上記ポリフッ化ビニリデンには、アルドリッヂ社製の #1300 を用いた。次に、この正極合剤を集電体となるアルミニウムメッシュ上に塗布し、乾燥アルゴン雰囲気下、100°Cで1時間乾燥して正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層が形成されたアルミニウムメッシュを直径 15.5 mm の円板状に打ち抜くことによりペレット状の正極とした。なお、この正極 1 個には、6 0 mg の活物質が担持されている。次に、リチウム金属箔を正極と略同形に打ち抜くことにより負極とした。次に、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を 1 mol / l の濃度で溶解させることにより非水電解液を調製した。

以上のようにして得られた正極を正極缶に収容し、負極を負極缶に収容し、正極と負極との間にセパレータを配した。正極缶及び負極缶内に非水電解液を注入し、正極缶と負極缶とをかしめて固定することにより、2025型のコイン型の非水電解液二次電位をテストセルとして作製した。

#### 実施例 1 1

前駆体とアセチレンブラックとを重量比で 90 : 10 となるよう  
に混合すること以外は、実施例 10 と同様にして LiMnPO<sub>4</sub> カー  
ボン複合体を合成した。そして、この LiMnPO<sub>4</sub> カーボン複合体  
を正極活物質として用いて、実施例 10 と同様にしてテストセルを  
作製した。

### 実施例 12

前駆体とアセチレンブラックとを重量比で 85 : 15 となるよう  
に混合すること以外は、実施例 10 と同様にして LiMnPO<sub>4</sub> カー  
ボン複合体を合成した。そして、この LiMnPO<sub>4</sub> カーボン複合体  
を正極活物質として用いて、実施例 10 と同様にしてテストセルを  
作製した。

### 比較例 5

正極活物質として LiMnPO<sub>4</sub> を合成し、LiMnPO<sub>4</sub> を正極  
活物質としたテストセルを作製した。

まず、炭酸マンガン (MnCO<sub>3</sub>) とリン酸水素アンモニウム (N  
H<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) と炭酸リチウム (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) とを、モル比で 2 : 2  
: 1 となるように混合し、ボールミルにより十分に粉碎した。次に、  
窒素雰囲気下で 300 °C、3 時間の仮焼きをすることにより前駆体  
を得た。その後、前駆体を窒素雰囲気下、600 °C で 24 時間焼成  
することにより LiMnPO<sub>4</sub> を合成した。

次に、上述のようにして得られた LiMnPO<sub>4</sub> を正極活物質とし  
て用いた電池を作製する際に、正極活物質として乾燥した LiMn  
PO<sub>4</sub> を 85 重量% と、導電剤としてグラファイト 10 重量% と、結  
着剤としてポリフッ化ビニリデンを 5 重量% とを、溶媒として N-  
メチルピロリドン中に均一に混合してペースト状の正極合剤を調製

すること以外は、実施例 10 と同様にしてテストセルを作製した。

そして、上述のようにして合成された実施例 10 ~ 12 の複合体試料及び比較例 5 の LiMnPO<sub>4</sub>について、上述した方法及び条件と同様にして、粉末 X 線回折パターンを測定した。

実施例 10、11 及び 12 で合成された LiMnPO<sub>4</sub> カーボン複合体の粉末 X 線回折パターンを図 25 に示す。図 25 から、生成物中に LiMnPO<sub>4</sub> 以外の不純物の存在は確認されず、単相の LiMnPO<sub>4</sub> が得られていることがわかる。

比較例 5 で合成された LiMnPO<sub>4</sub> の粉末 X 線回折パターンを図 26 に示す。図 26 から、生成物中に LiMnPO<sub>4</sub> 以外の不純物の存在は確認されず、単相の LiFePO<sub>4</sub> が得られていることがわかる。

次に、上述のようにして作製された実施例 11 及び比較例 5 のテストセルに対して、以下に示すようにして充放電試験を行い、電池の特性を評価した。充放電試験としては、まず、各テストセルに対して電流を 0.5 mA/cm<sup>2</sup> として定電流充電を行い、電池電圧が 4.5 V になった時点で定電流充電から定電圧充電に切り替えて、電圧を 4.5 V に保持した状態で充電を行った。次に、電流が 0.05 mA/cm<sup>2</sup> 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が 2.0 V まで低下した時点で放電を終了させた。

また、実施例 12 のテストセルに対して、以下に示すようにして充放電試験を行い、電池の特性を評価した。充放電試験としては、まず、各テストセルに対して電流を 0.5 mA/cm<sup>2</sup> として定電流充電を行い、電池電圧が 4.8 V になった時点で、定電流充電から

定電圧充電に切り替えて、電圧を4.8Vに保持した状態で充電を行った。次に、電流が $0.05\text{ mA}/\text{cm}^2$ 以下になった時点で充電を終了させた。その後、放電を行い、電池電圧が2.0Vまで低下した時点で放電を終了させた。なお、電池の充電及び放電は、常温(23°C)で行った。以上の充放電試験により得られた結果を図27～図29に示す。

実施例11の電池について、充放電特性を示す特性図を図27に示す。実施例11の電池は、図27より、4V付近に平坦な電位を有しており、 $113\text{ mA h/g}$ の可逆充放電容量を発生していることがわかった。また、実施例12の電池について、充放電特性を示す特性図を図28に示す。実施例12の電池は、図28より、放電電圧が高く、放電容量が $120\text{ mA h/g}$ と大きいことがわかった。これに対して比較例5の電池は、図29より、平坦な放電領域が無く、Mnの酸化が起こらないことがわかった。

以上の結果より、実施例11、12の電池は、正極活物質として $\text{LiMnPO}_4$ と導電性材料としてアセチレンブラックとからなる複合体試料を合成し、これを用いた非水電解液二次電池であるので、正極活物質として $\text{LiFePO}_4$ を単独で用いた比較例5の電池と比べると、負荷特性に優れ、高容量を備えたものであることがわかった。

また、実施例10～12の $\text{LiMnPO}_4$ カーボン複合体及び比較例5の $\text{LiMnPO}_4$ の体積粒度分布を測定するために、体積粒度分布測定装置（堀場製作所社製商品名：マイクロラック粒度分析計LA-920）を用いてレーザ光の散乱を測定し、体積粒度分布を調べた。以上の体積粒度分布測定結果を図30に示す。図30よ

り、 $\text{LiMnPO}_4$ カーボン複合体及び $\text{LiMnPO}_4$ は、全て10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子を含有することがわかった。

更に、実施例12の $\text{LiMnPO}_4$ カーボン複合体の体積粒度分布を通過分積算で表すと、図31に示すように、その粒子径は全て6 $\mu\text{m}$ 以下であることがわかった。つまり、 $\text{LiMnPO}_4$ の合成材料又は前駆体にカーボンを添加することにより、焼成工程時において前駆体の粒子成長が抑制されるので、より均一で細かい複合体試料が得られることがわかった。

### 産業上の利用可能性

以上の説明からも明らかなように、本発明に係る正極活物質の製造方法は、混合工程で前駆体中に還元剤を添加する。これにより、合成原料中の3d遷移金属Mが残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ が得られるので、リチウムが可逆的にかつ良好にドープ／脱ドープされる正極活物質を製造することが可能となる。

また、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、正極活物質を作製するに際し、混合工程で前駆体中に還元剤を添加する。これにより、合成原料中の3d遷移金属Mが残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ が得られる。そして、この $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は、粒子内でのリチウムの拡散が十分に行われるため、高容量を有する非水電解質二次電池を製造することが可能となる。

更に、本発明に係る正極活物質の製造方法は、脱気工程で前駆体

中に含まれる空気を除去する。これにより、合成原料中の 3 d 遷移金属 M が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  が得られるのでリチウムが可逆的にかつ良好にドープ／脱ドープされる正極活物質を製造することが可能となる。

また、本発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、正極活物質を作製するに際し、脱気工程で前駆体中に含まれる空気を除去する。これにより、合成原料中の 3 d 遷移金属 M が残留酸素により酸化されることを防ぎ、不純物の無い単相の  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  が得られる。そして、この  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は、粒子内でのリチウムの拡散が十分に行われるため、高容量を有する非水電解質二次電池を製造することが可能となる。

更にまた、本発明に係る正極活物質の製造方法では、正極活物質の合成原料又は前駆体に導電性材料を添加する。これより、製造された正極活物質は良好な負荷特性及び電極成形性を示し、高容量を実現するものとなる。

また、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法では、正極活物質を合成する際に、合成原料又は前駆体に導電性材料を添加する。これにより、この正極活物質は良好な負荷特性及び電極成形性を示すので、製造された非水電解質二次電池としては高容量を有するものとなる。

## 請求の範囲

1. 一般式  $L_{1-x}M_yPO_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有し、

上記混合工程で、上記前駆体に還元剤を添加することを特徴とする正極活物質の製造方法。

2. 上記  $L_{1-x}M_yPO_4$  は  $L_iFePO_4$  であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の正極活物質の製造方法。

3. 上記還元剤は Fe であり、当該 Fe は上記合成原料の一部でもあることを特徴とする請求の範囲第2項記載の正極活物質の製造方法。

4. リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な正極活物質を有する正極と、上記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法において、上記正極活物質を作製するに際し、

一般式  $L_{1-x}M_yPO_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体を焼成して反応させる焼成工

程とを有し、上記混合工程で、上記前駆体に還元剤を添加することにより上記正極活物質を作製することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

5. 上記 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は $\text{LiFePO}_4$ であることを特徴とする請求の範囲第4項記載の非水電解質二次電池の製造方法。

6. 上記還元剤は $\text{Fe}$ であり、当該 $\text{Fe}$ は上記合成原料の一部でもあることを特徴とする請求の範囲第5項記載の非水電解質二次電池の製造方法。

7. 一般式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ （ただし、 $x$ が $0 < x \leq 2$ の範囲であり、 $y$ が $0.8 \leq y \leq 1.2$ の範囲であり、 $M$ が3d遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。）で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれる空気を除去する脱気工程と、  
**BEST AVAILABLE COPY**

上記脱気工程で空気が除去された上記前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有することを特徴とする正極活物質の製造方法。

8. 上記脱気工程で、上記前駆体の雰囲気を真空置換後、不活性ガスを導入することにより、当該前駆体中に含まれる空気を除去することを特徴とする請求の範囲第7項記載の正極活物質の製造方法。

9. 上記脱気工程で、溶媒を上記前駆体と共に存させ、不活性ガス中で上記溶媒を蒸発させることにより、当該前駆体中に含まれる空気を除去することを特徴とする請求の範囲第7項記載の正極活物質の製造方法。

10. 上記 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ は $\text{LiFePO}_4$ であることを特徴とする請求の範囲第7項記載の正極活物質の製造方法。

11. リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な正極活物質を有する正極と、上記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法において、上記正極活物質を作製するに際し、

一般式  $Li_xM_yPO_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体中に含まれる空気を除去する脱気工程と、

上記脱気工程で空気が除去された上記前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

12. 上記脱気工程で、上記前駆体の雰囲気を真空置換後、不活性ガスを導入することにより、当該前駆体中に含まれる空気を除去すること

を特徴とする請求の範囲第 11 項記載の非水電解質二次電池の製造方法。

13. 上記脱気工程で、溶媒を上記前駆体と共に存させ、不活性ガス中で上記溶媒を蒸発させることにより、上記前駆体中に含まれる空気を除去することを特徴とする請求の範囲第 11 項記載の非水電解質二次電池の製造方法。

14. 上記  $Li_xM_yPO_4$  は  $LiFePO_4$  であることを特徴とする請求の範囲 1 第 11 項記載の非水電解質二次電池の製造方法。

15. 一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、

上記混合工程で得られた上記前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有し、

上記合成原料又は上記前駆体に、導電性材料を添加することを特徴とする正極活物質の製造方法。

16. 上記導電性材料は、上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  の 100 重量部に対し、 $0.5 \sim 20$  重量部の範囲で添加されることを特徴とする請求の範囲第 15 項記載の正極活物質の製造方法。

17. 上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は  $\text{LiFePO}_4$  であることを特徴とする請求の範囲第 15 項記載の正極活物質の製造方法。

18. 上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は  $\text{LiFe}_{x}\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  であることを特徴とする請求の範囲第 15 項記載の正極活物質の製造方法。

19. 上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲である。) であることを特徴とする請求の範囲第 15 項記載の正極活物質の製造方法。

20. 上記導電性材料はカーボンであることを特徴とする請求の範囲第 15 項記載の正極活物質の製造方法。

21. リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な正極活物質を有する正極と、上記正極と対向して配され、リチウムを可逆的にドープ／脱ドープ可能な負極活物質を有する負極と、上記正極と上記負極との間に介在される非水電解質とを備えた非水電解質二次電池の

製造方法において、

一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、M が 3d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、上記混合工程で得られた上記前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有し、上記合成原料又は上記前駆体に、導電性材料を添加することにより上記正極活性物質を合成することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

2 2. 上記導電性材料は、上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  の 100 重量部に対し、0.5 ~ 20 重量部の範囲で添加されることを特徴とする請求の範囲第 21 項記載の非水電解質二次電池の製造方法。

2 3. 上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は、 $\text{LiFePO}_4$  であることを特徴とする請求の範囲第 21 項記載の非水電解質二次電池の製造方法。

2 4. 上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は  $\text{LiFeMn}_{1-x}\text{PO}_4$  であることを特徴とする請求の範囲第 21 項記載の非水電解質二次電池の製造方法。

2 5. 上記  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  は  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲である。) であることを特徴とする請求の範囲第 21 項記載の非水電解質二次電池の製造方法。

2 6. 上記導電性材料はカーボンであることを特徴とする請求の範囲第 21 項記載の非水電解質二次電池の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

1/31

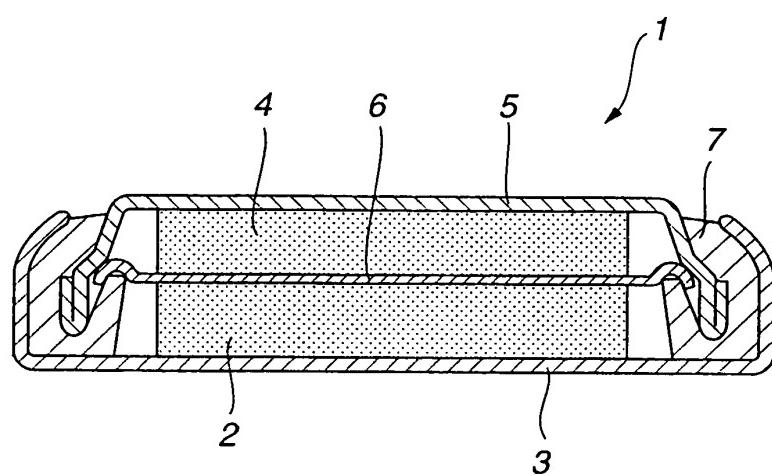
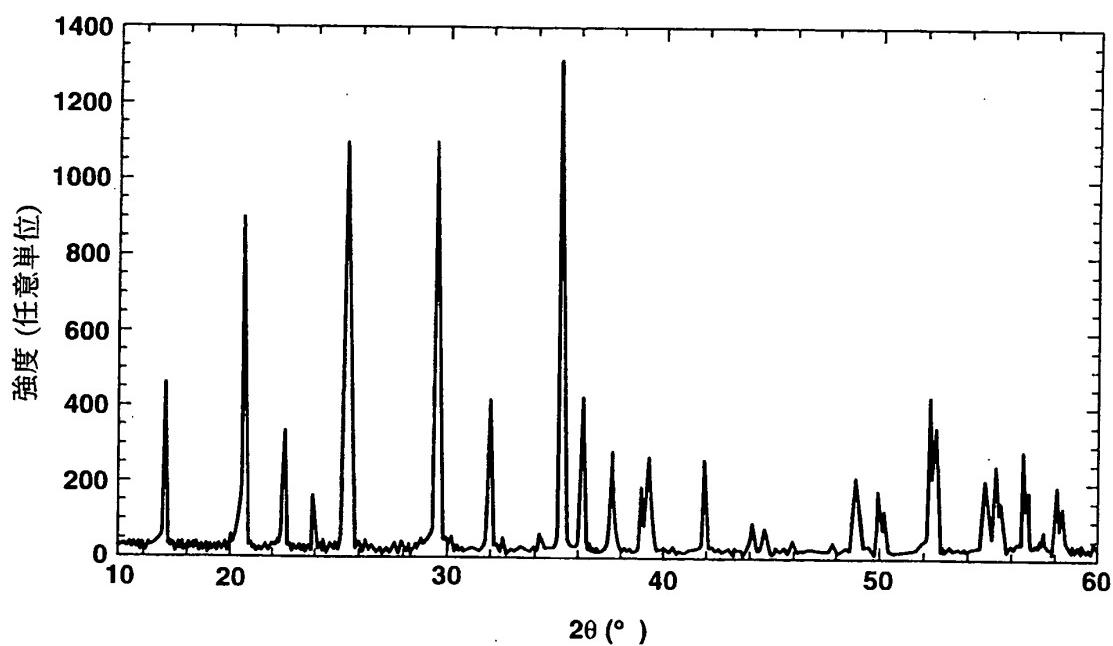


FIG.1

2/31

**FIG.2**

3/31

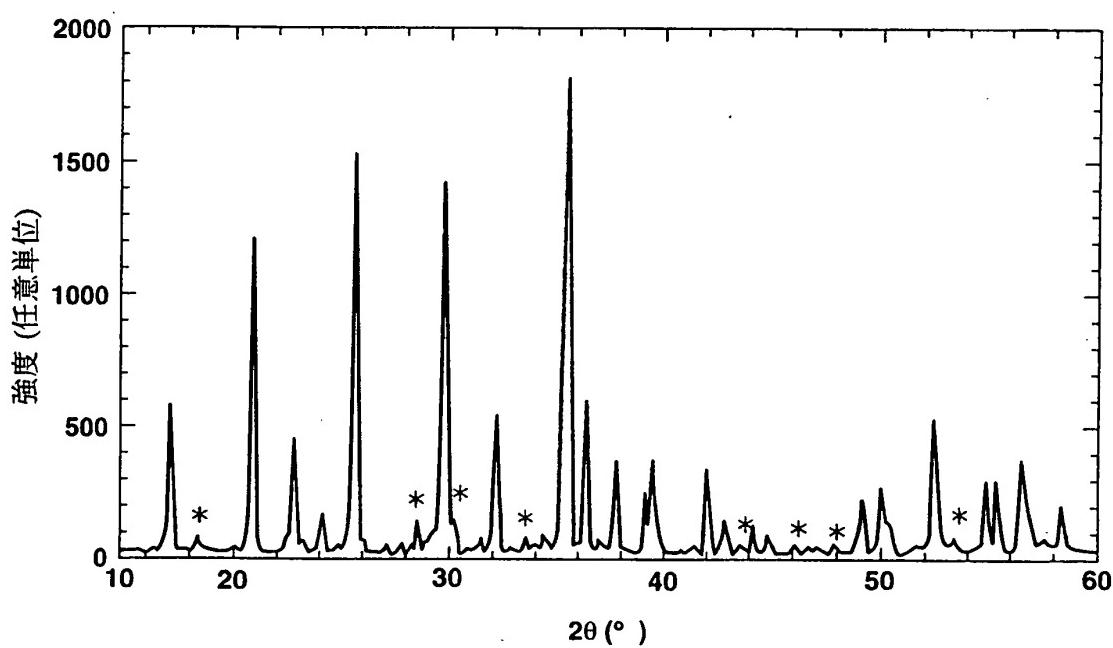


FIG.3

4/31

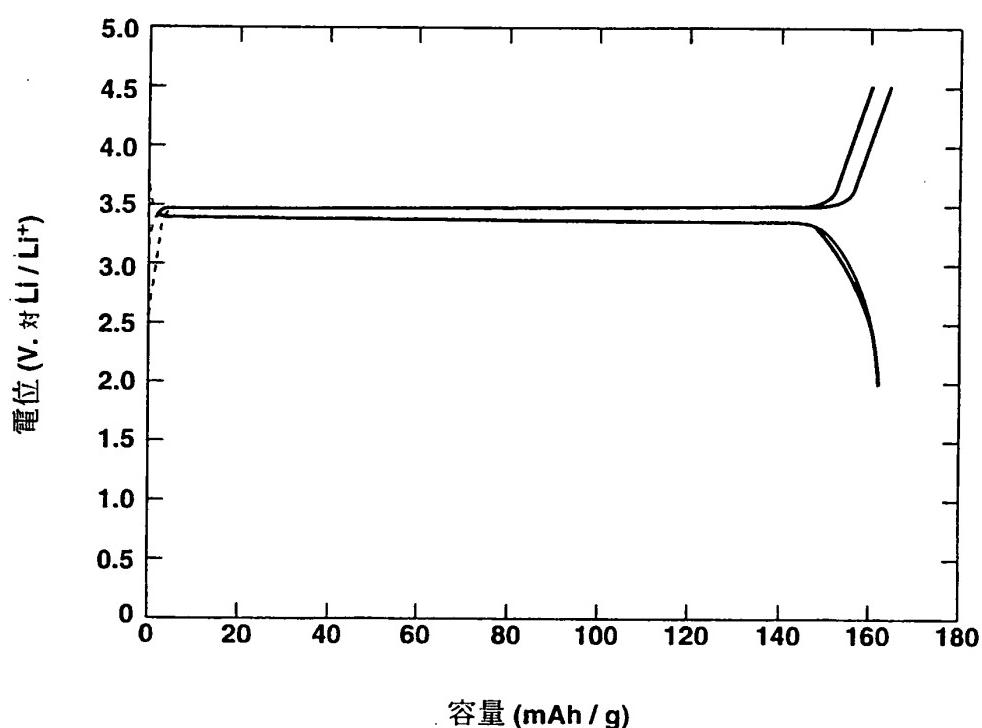


FIG.4

5/31

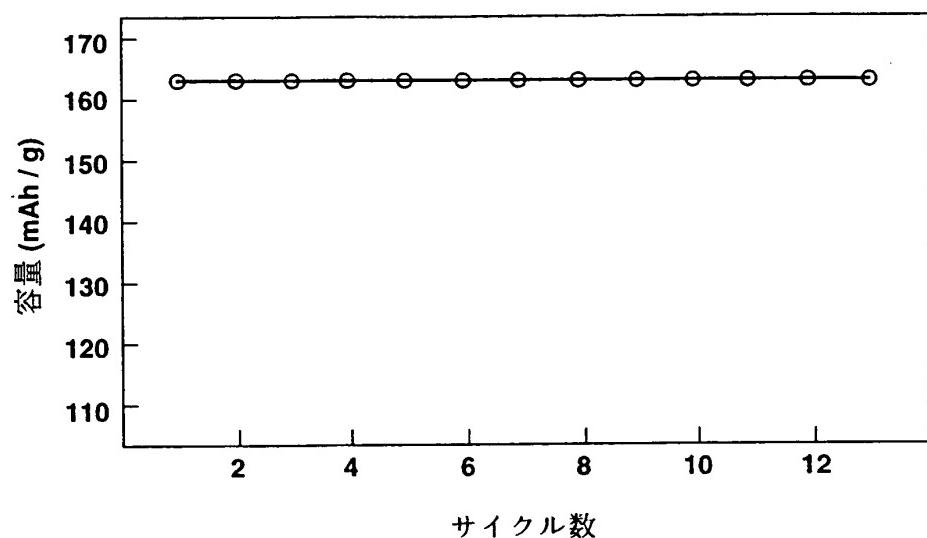


FIG.5

6/31

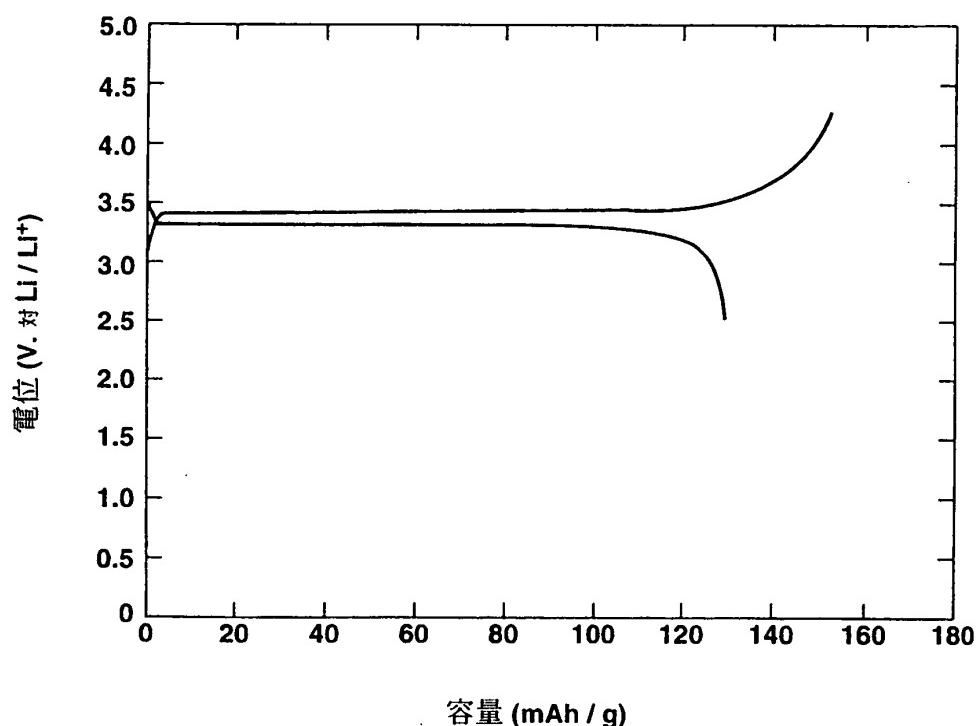


FIG.6

7/31

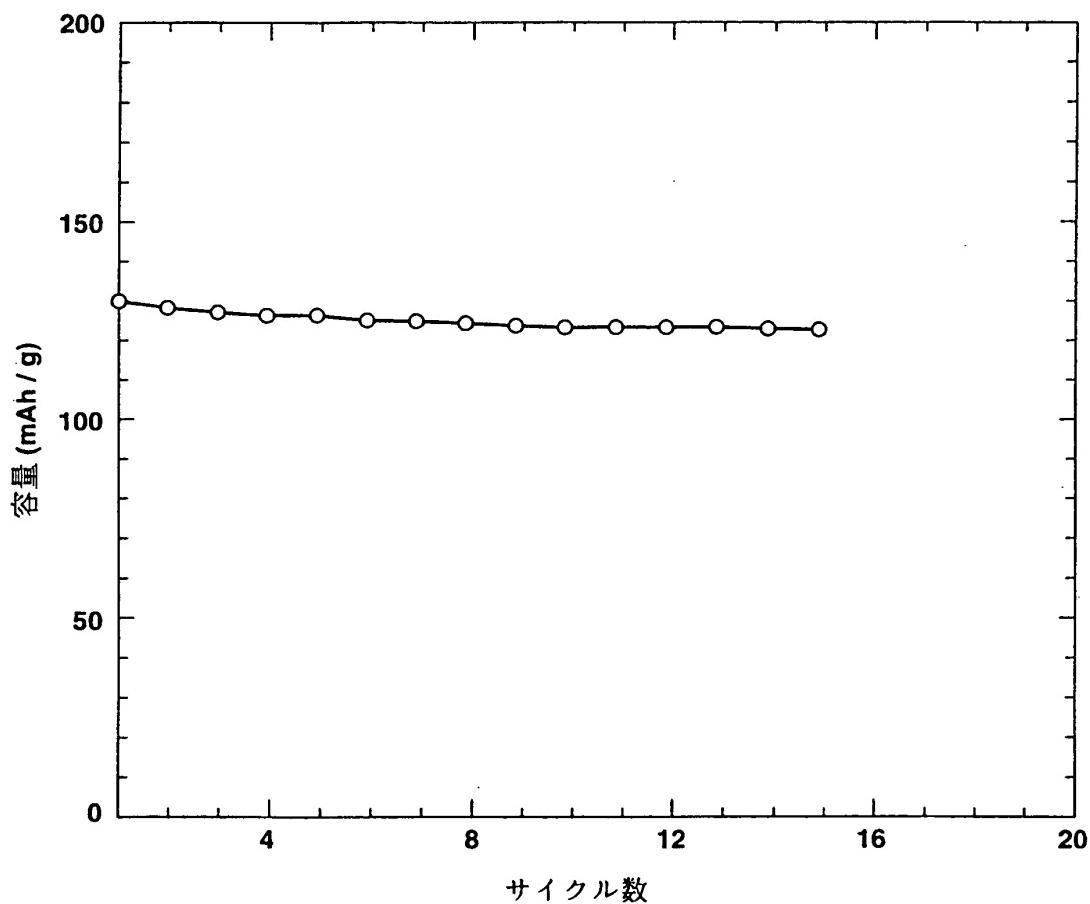


FIG.7

8/31

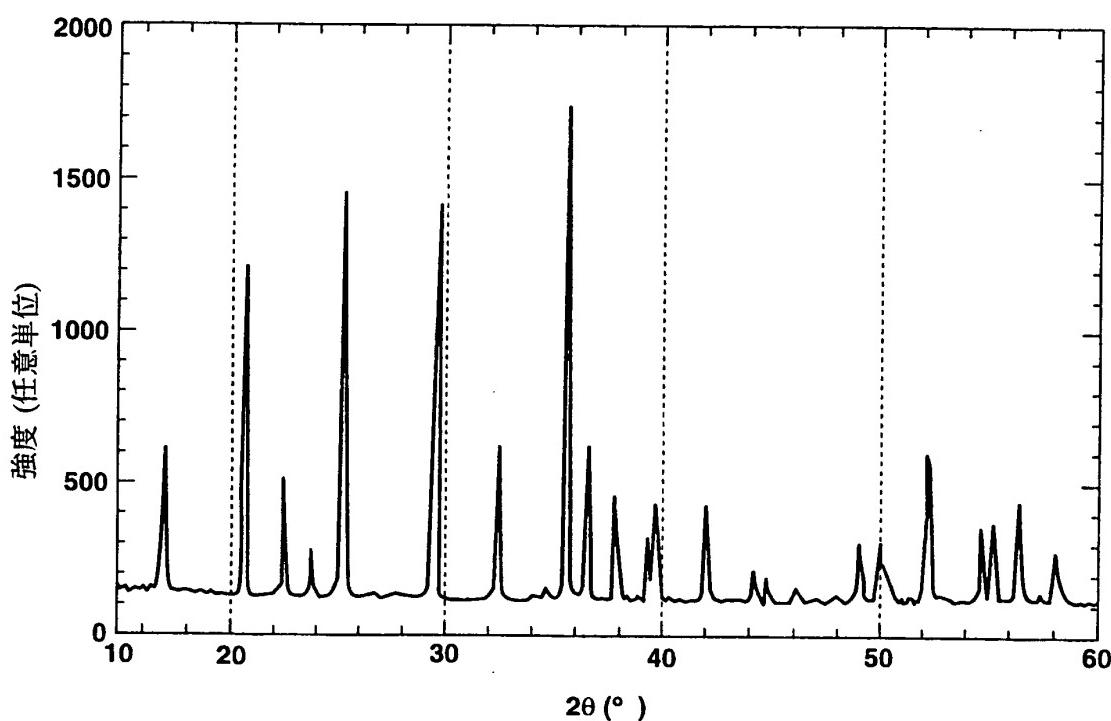


FIG.8

9/31

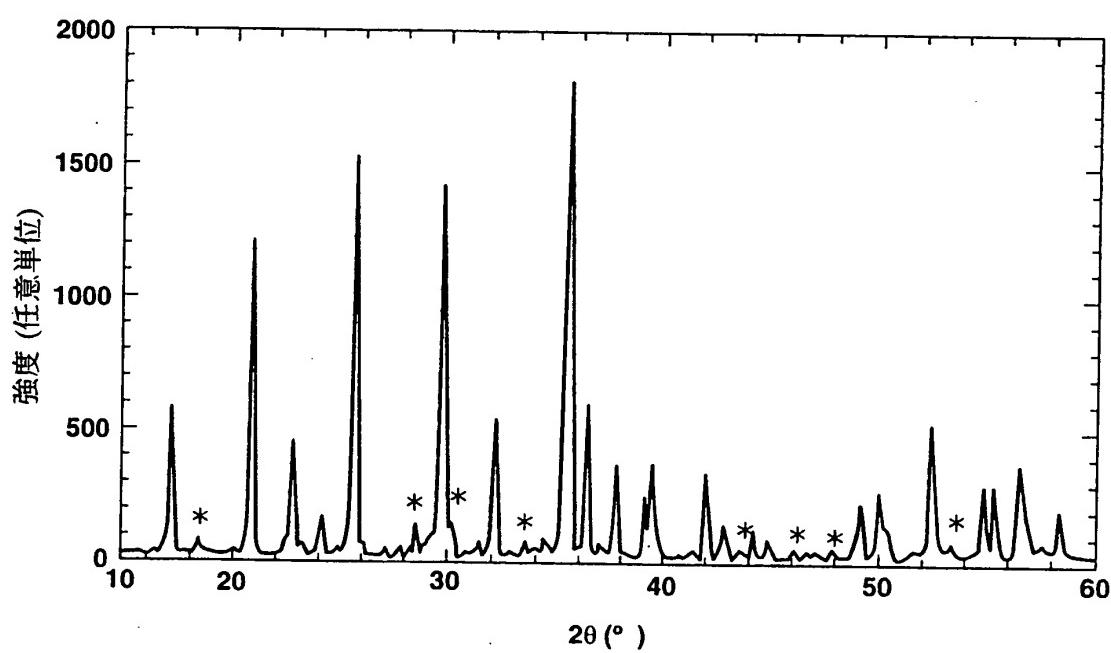


FIG.9

10/31

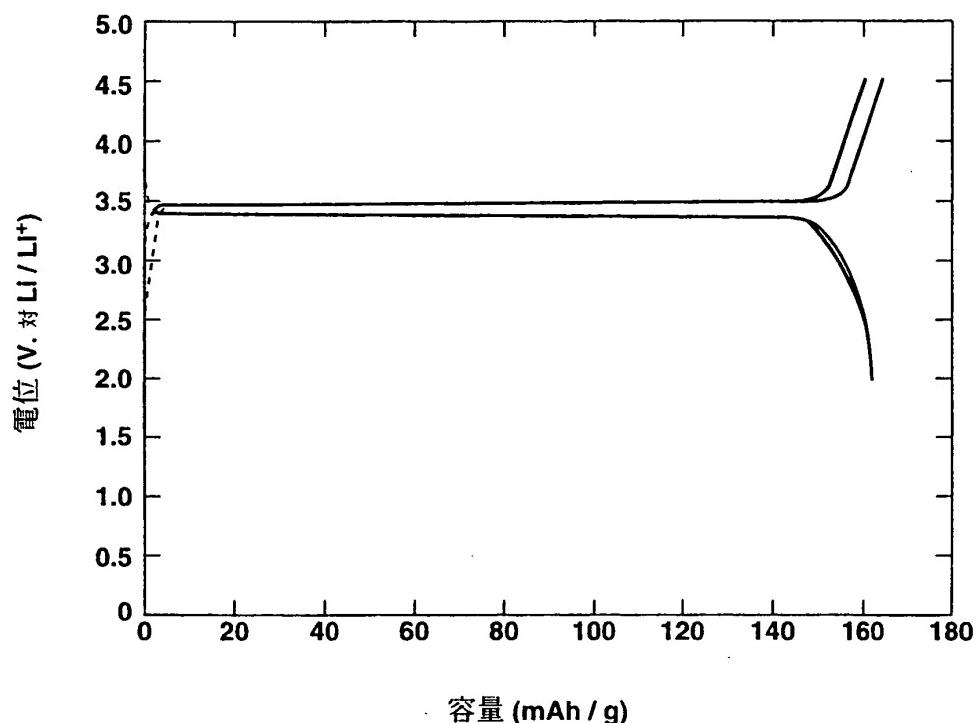


FIG.10

11/31

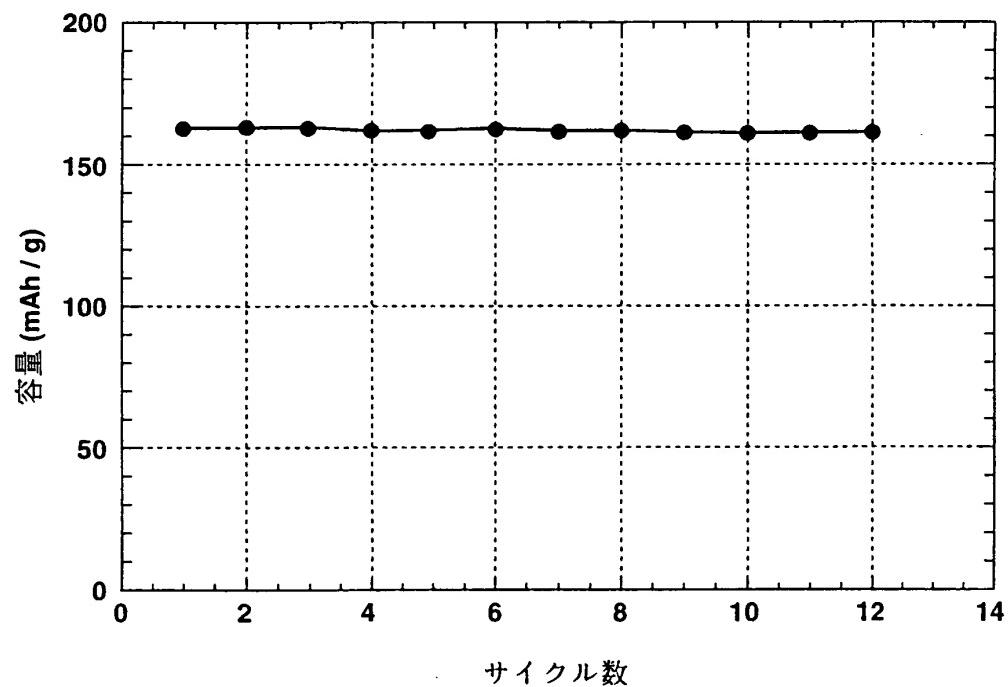


FIG.11

12/31

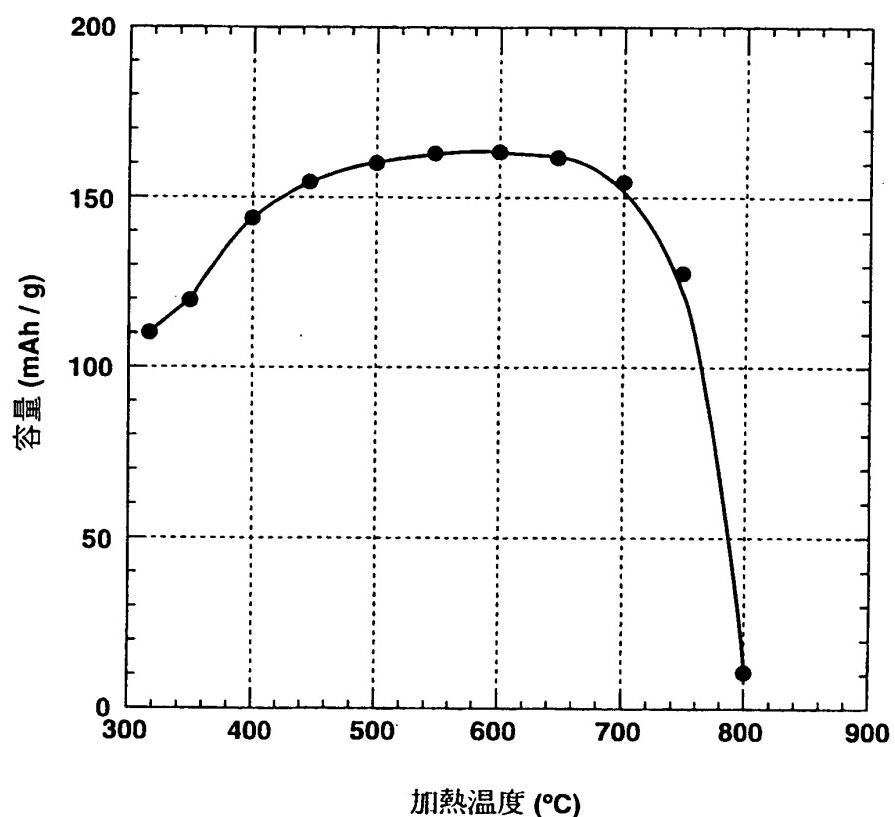
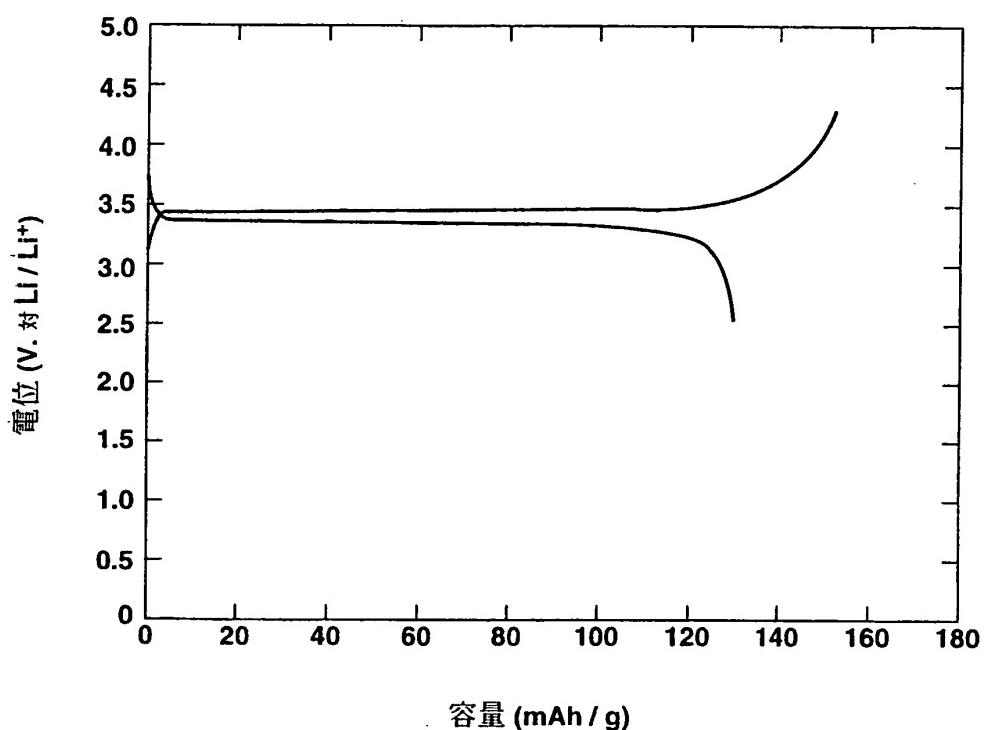


FIG.12

13/31

**FIG.13**

14/31

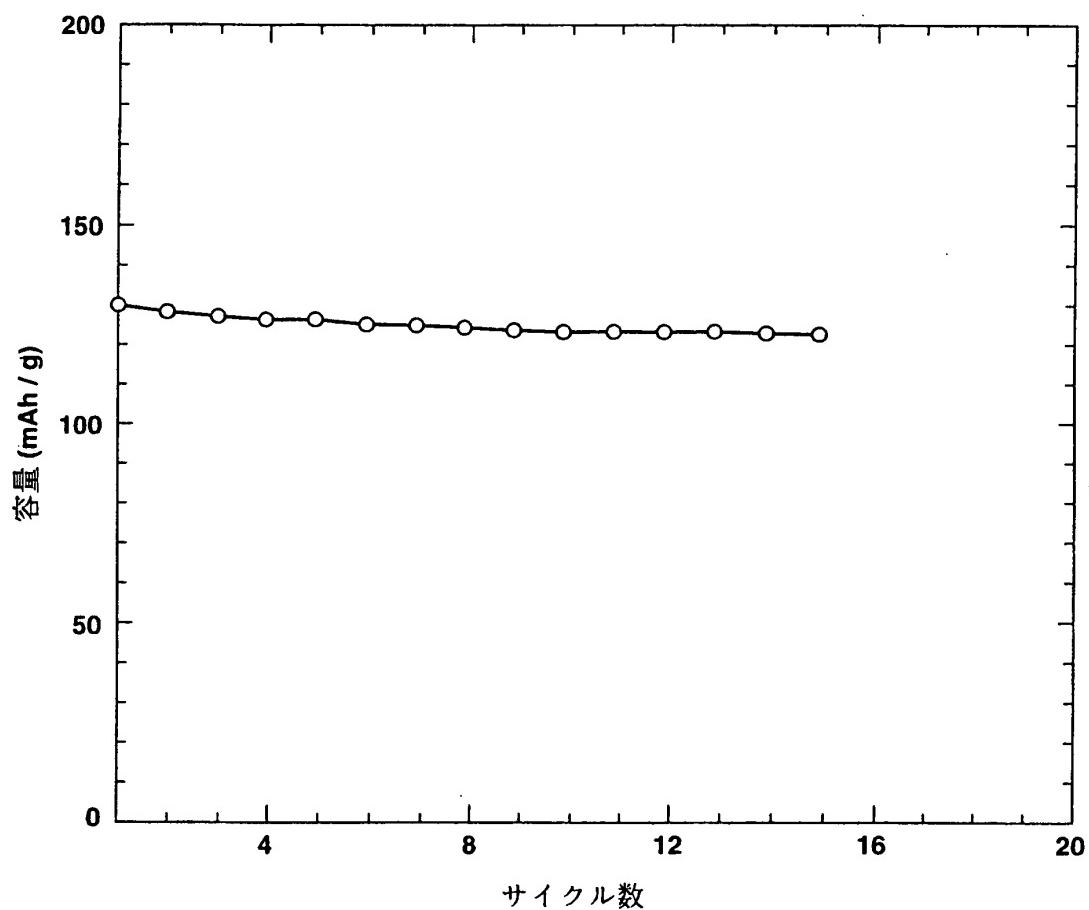


FIG.14

15/31

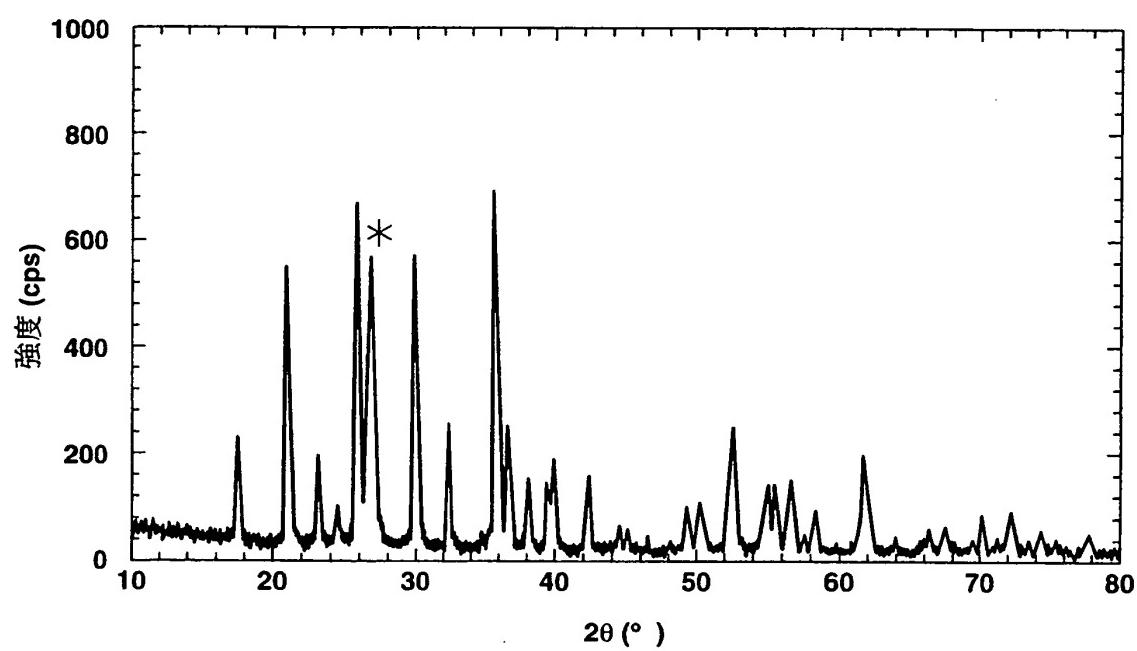


FIG.15

16/31

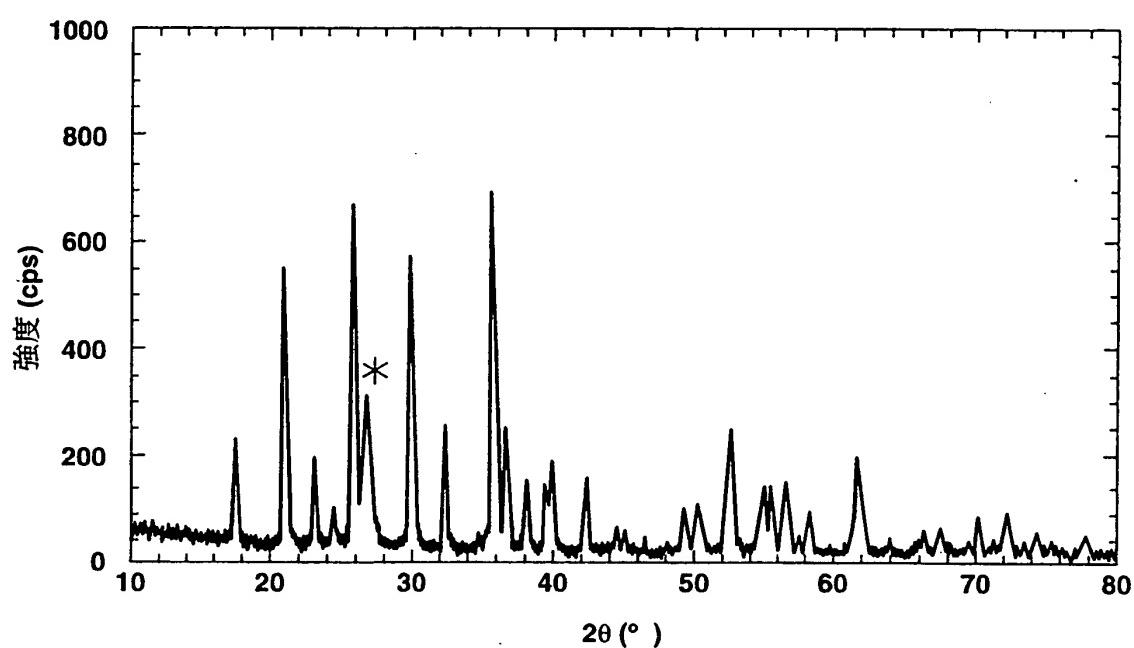
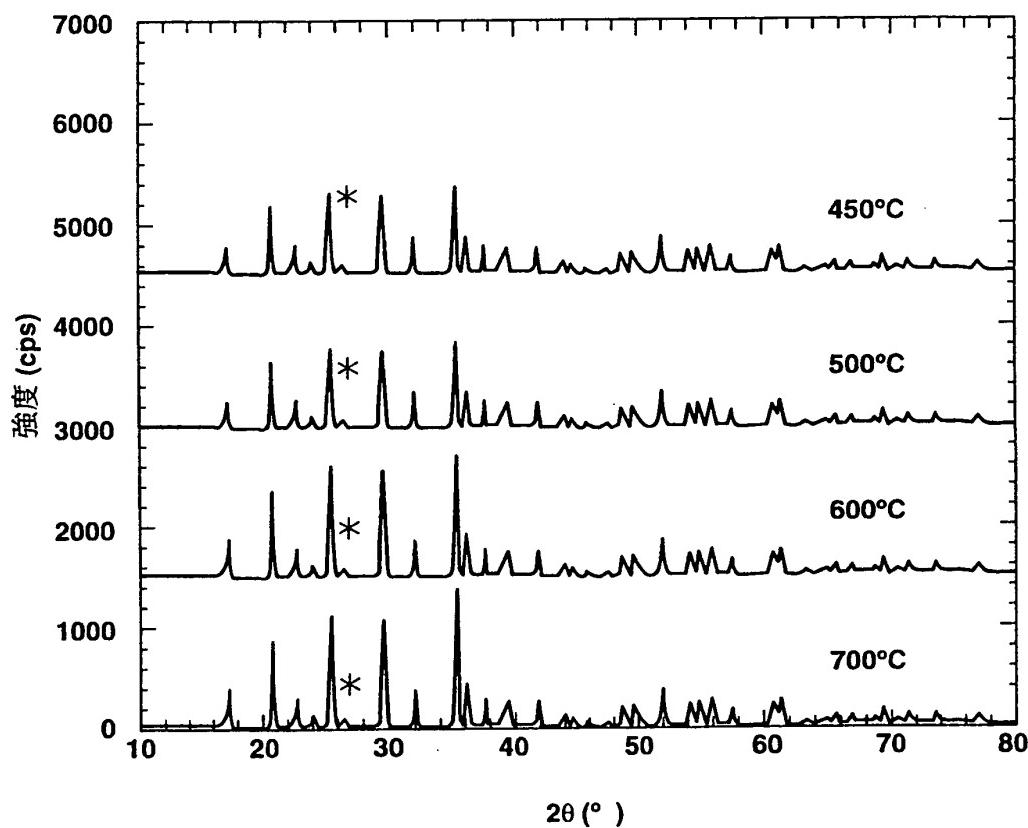


FIG.16

17/31

**FIG.17**

18/31

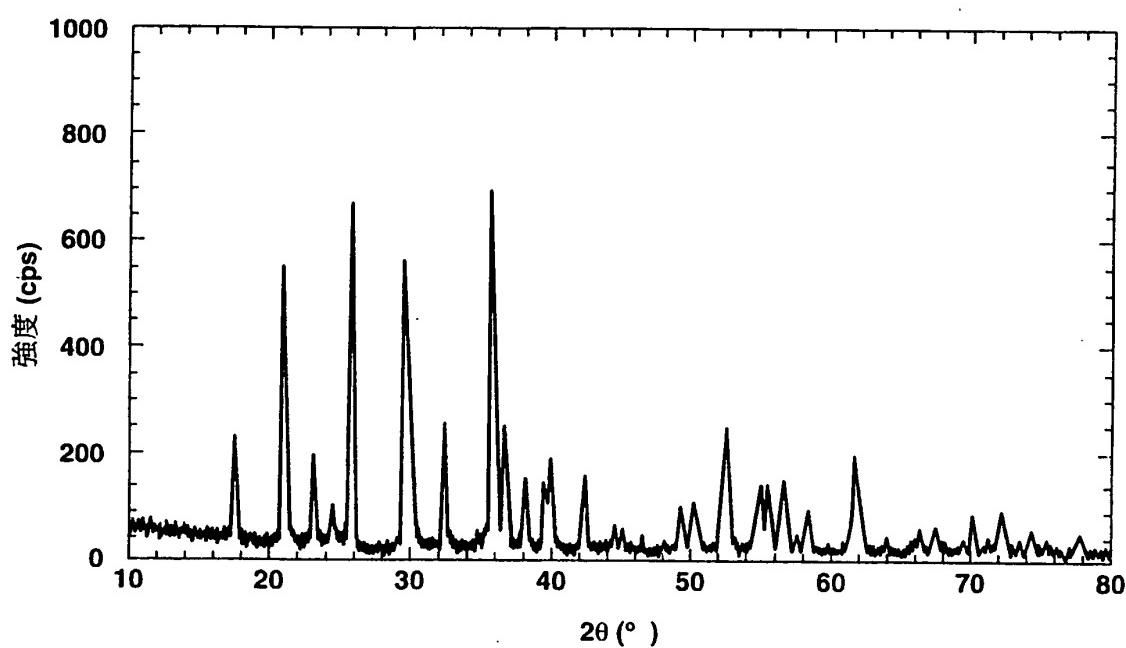


FIG.18

19/31

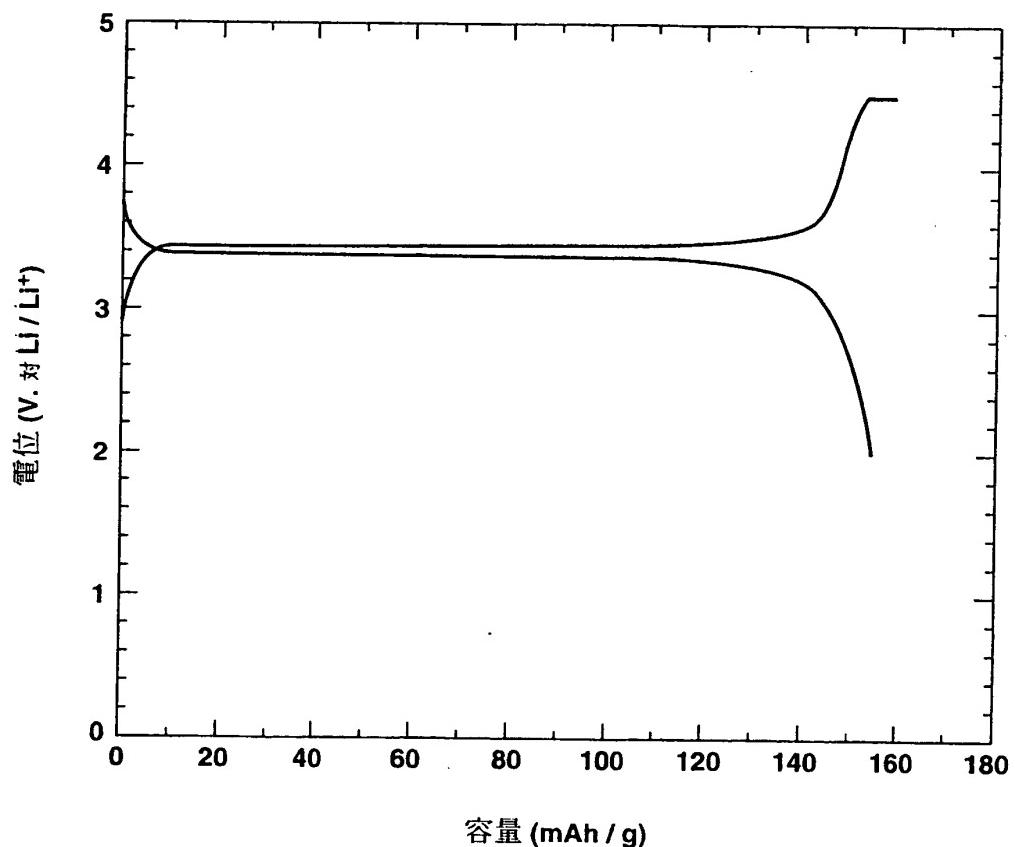


FIG.19

20/31

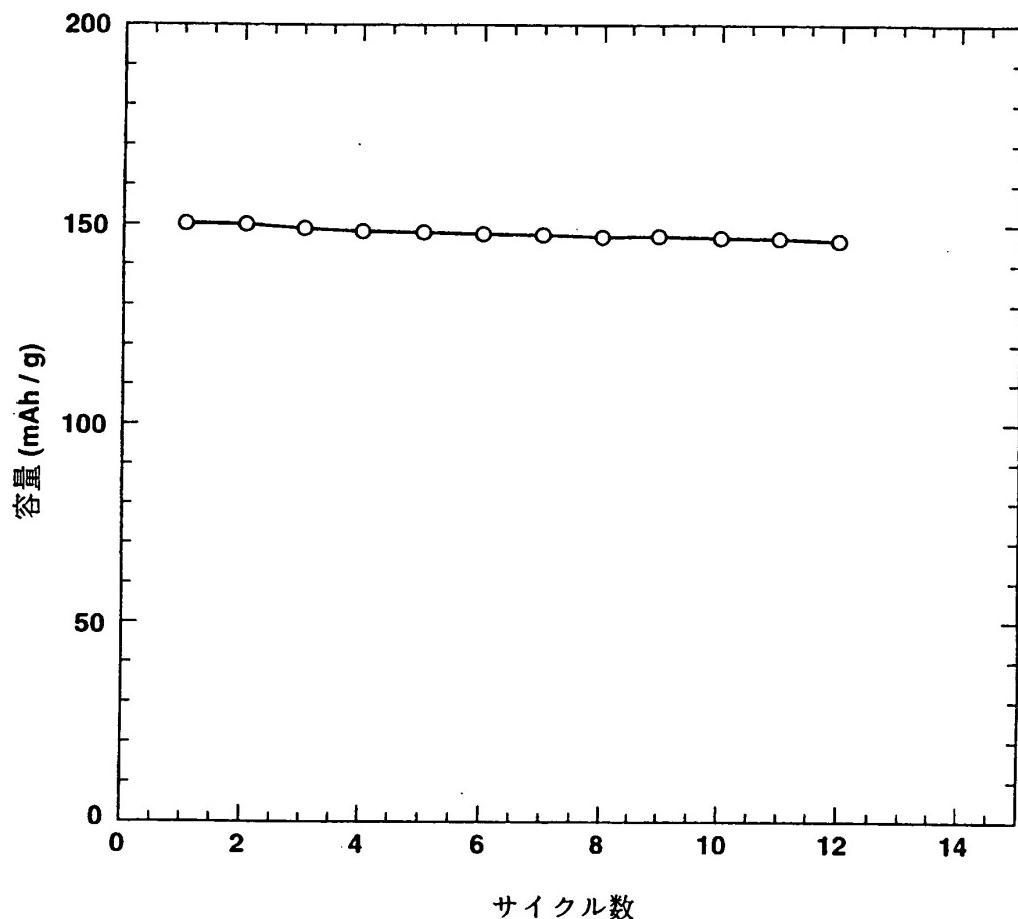


FIG.20

21/31

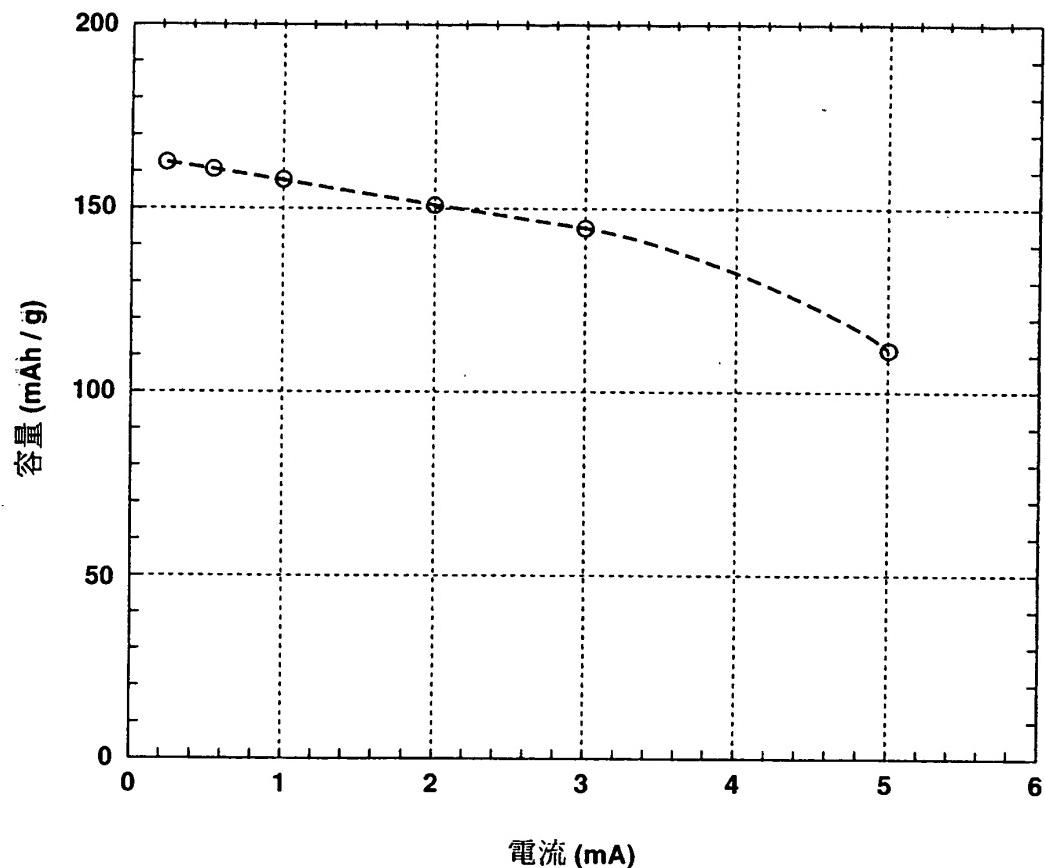
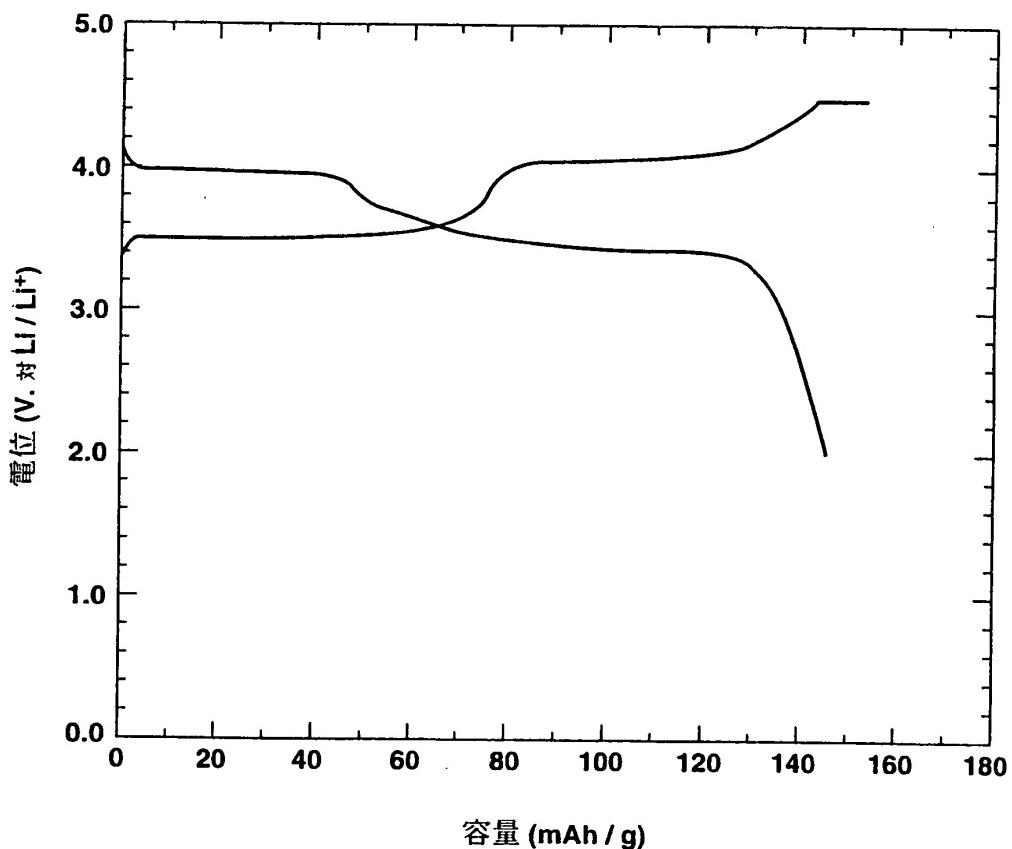


FIG.21

22/31

**FIG.22**

23/31

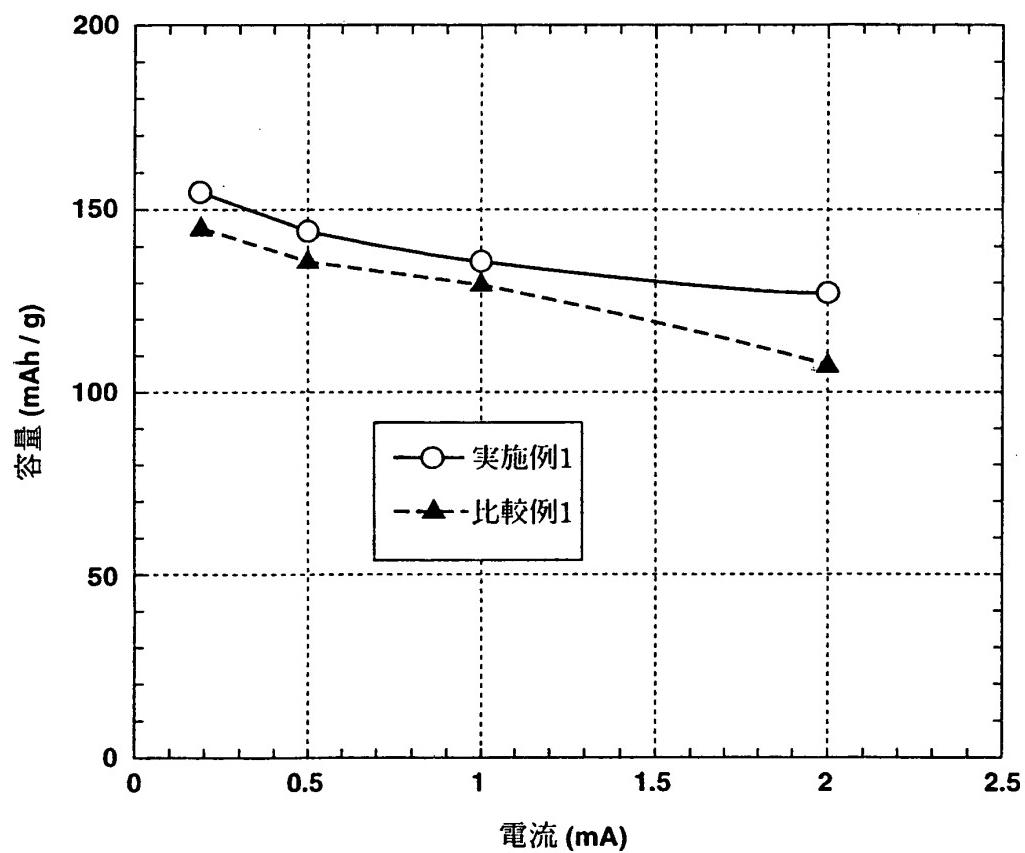


FIG.23

24/31

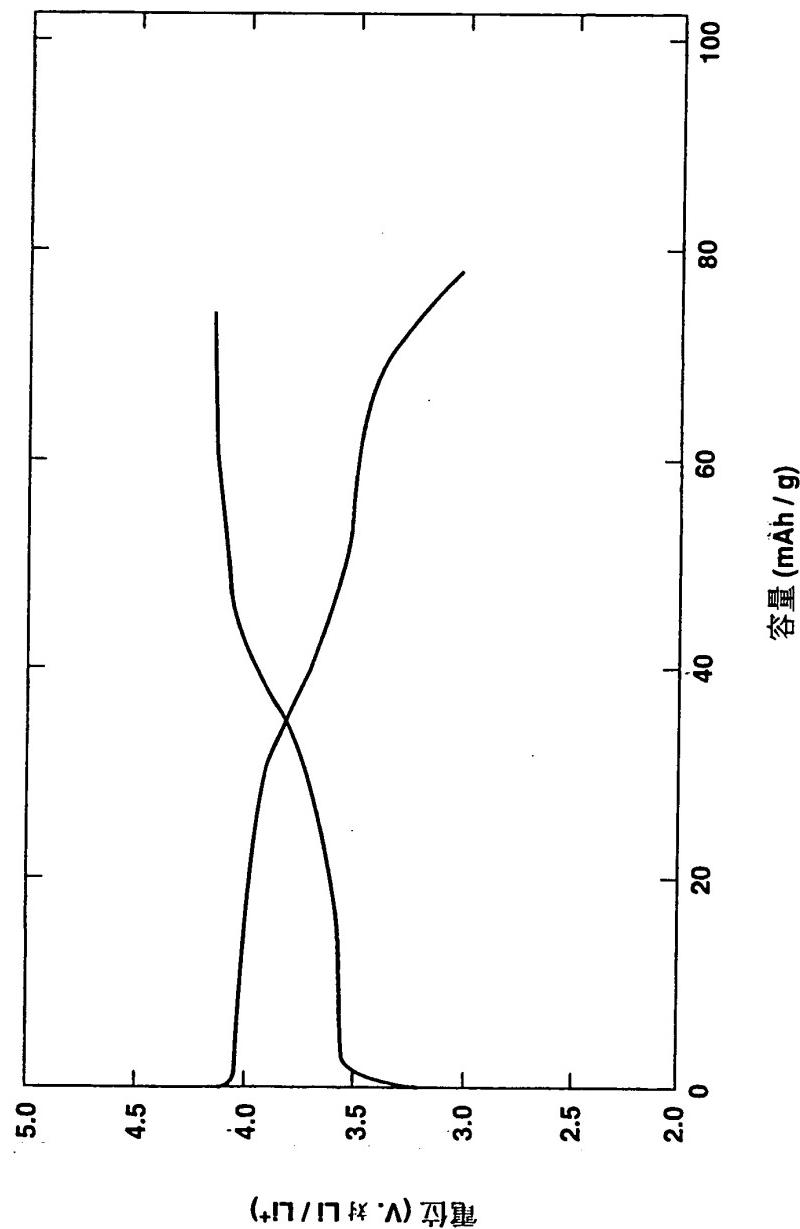


FIG.24

25/31

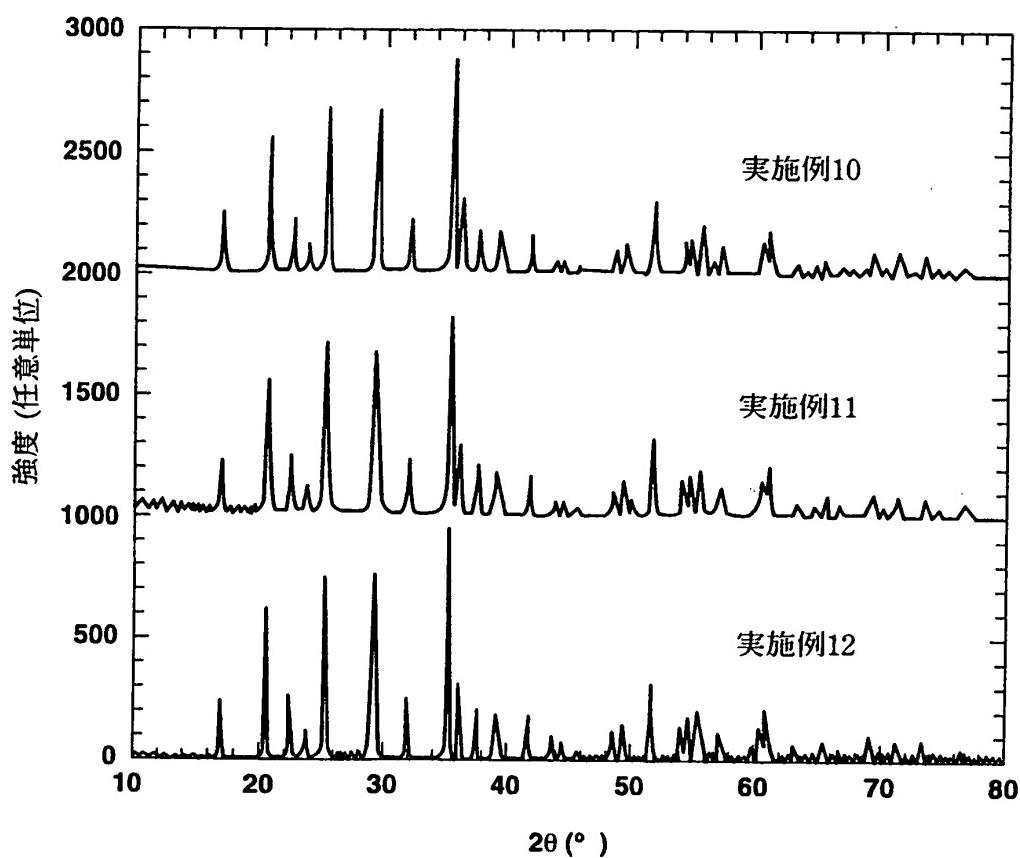
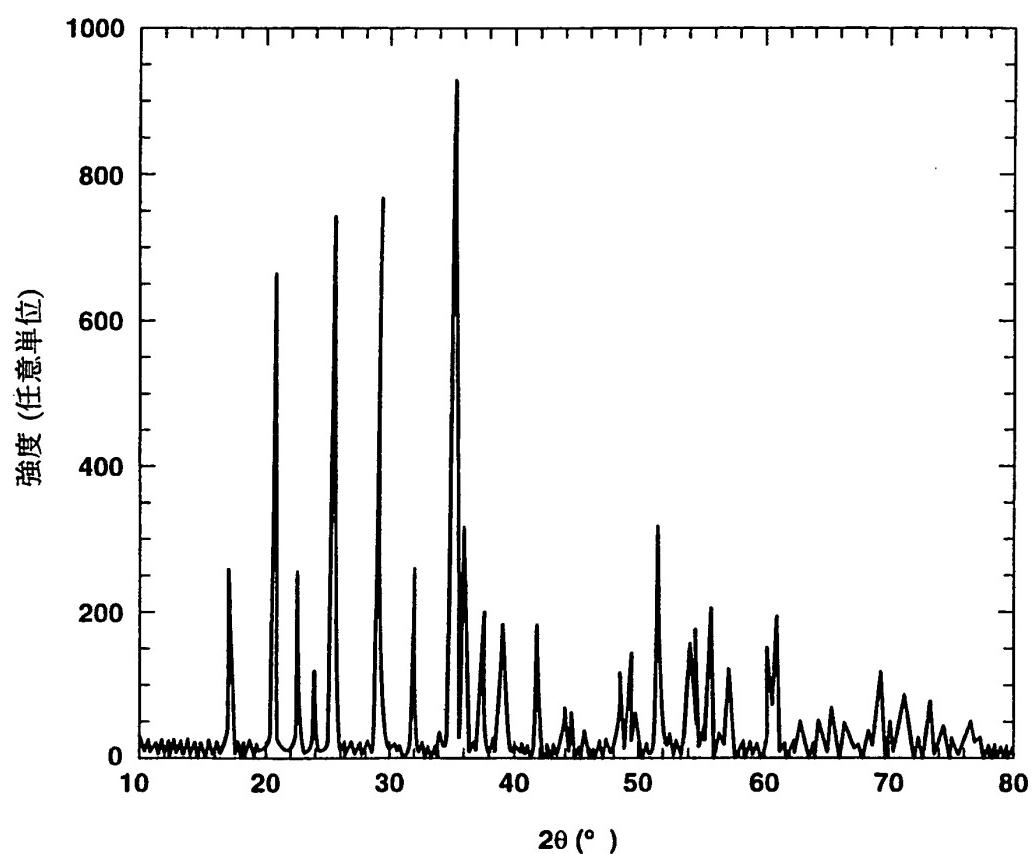


FIG.25

26/31

**FIG.26**

27/31

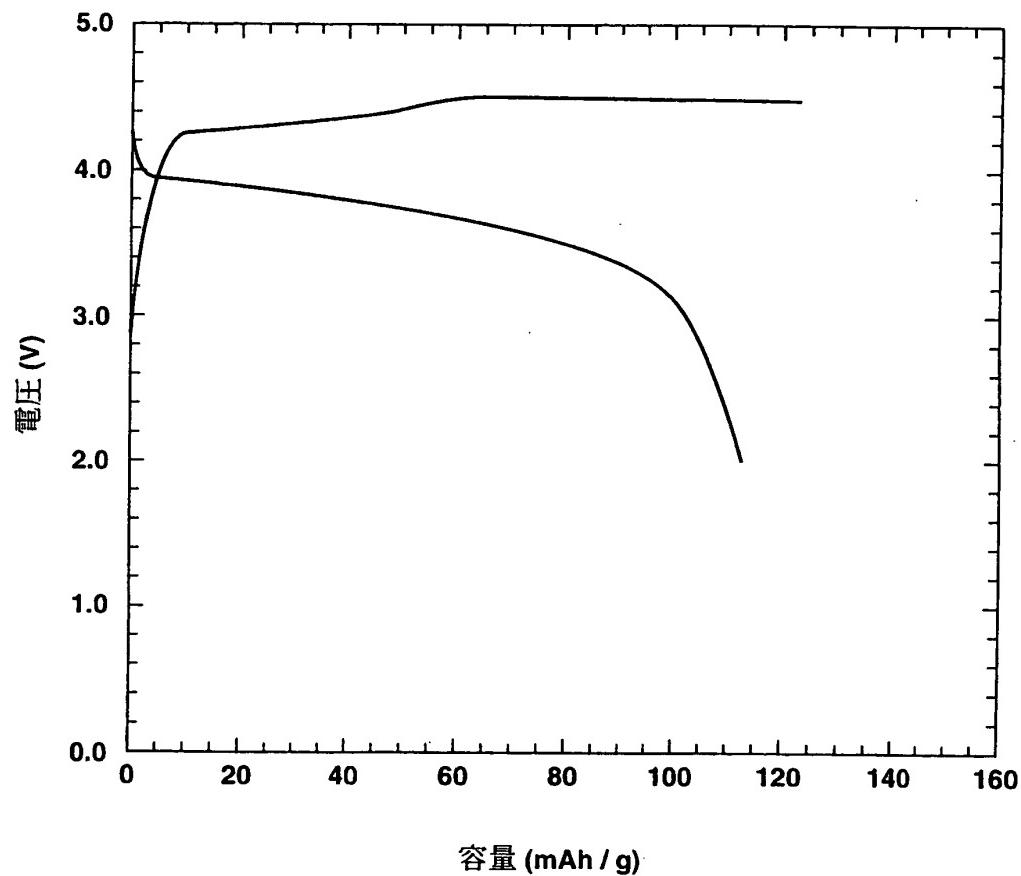


FIG.27

28/31

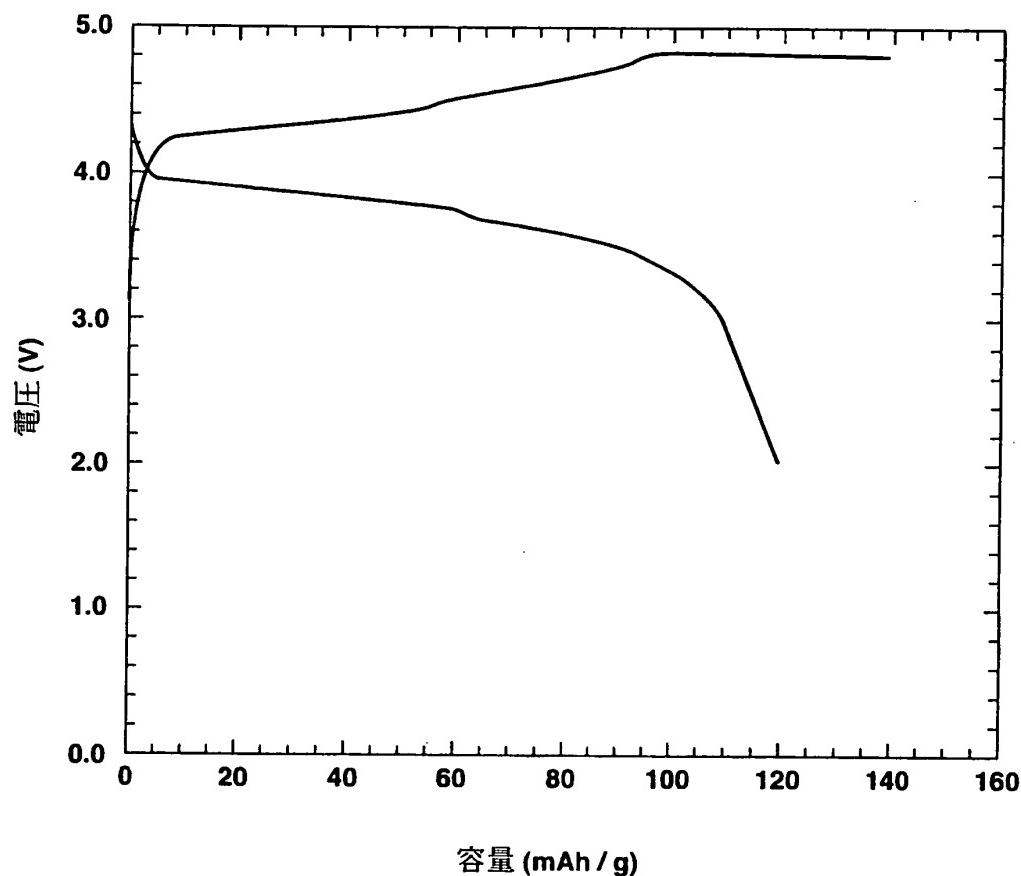


FIG.28

29/31

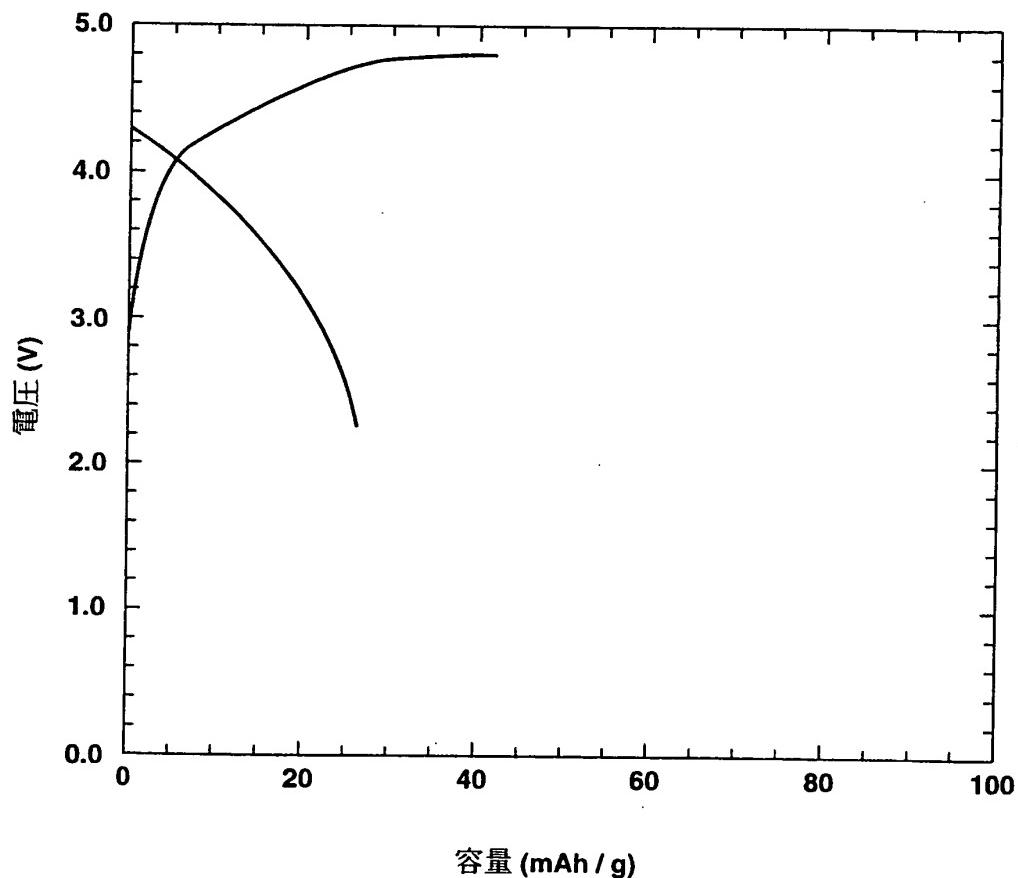


FIG.29

30/31

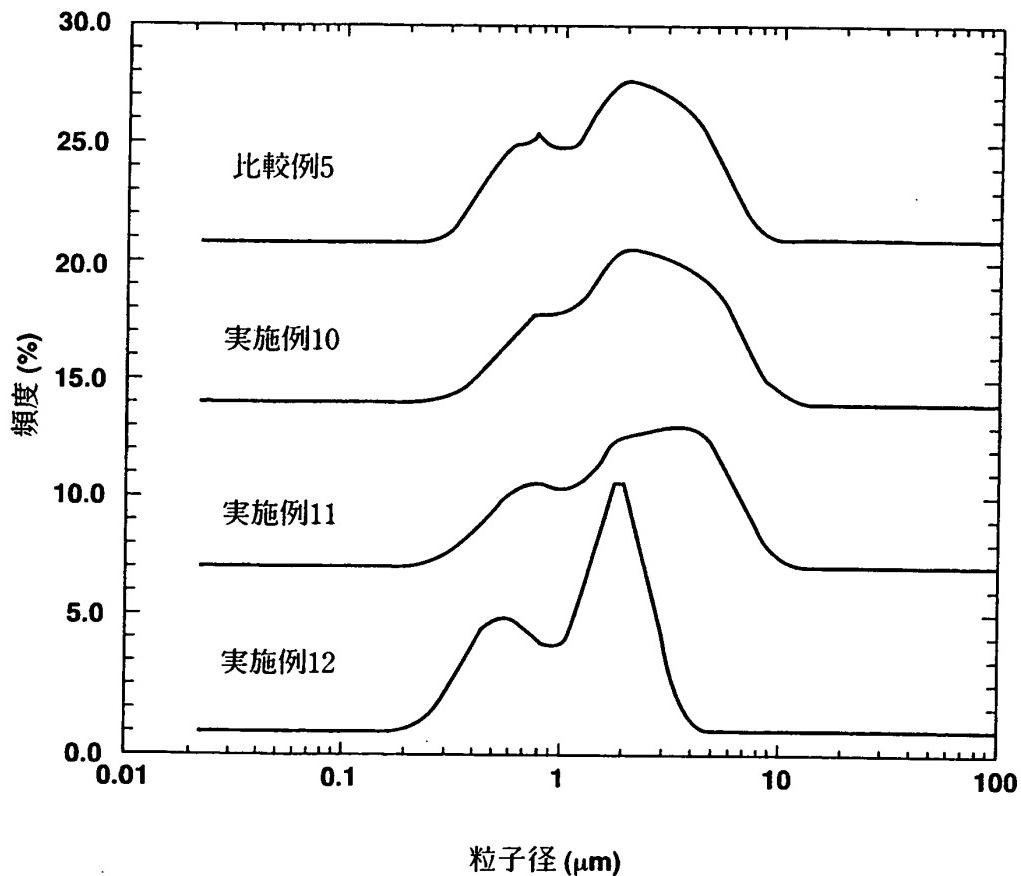


FIG.30

31/31

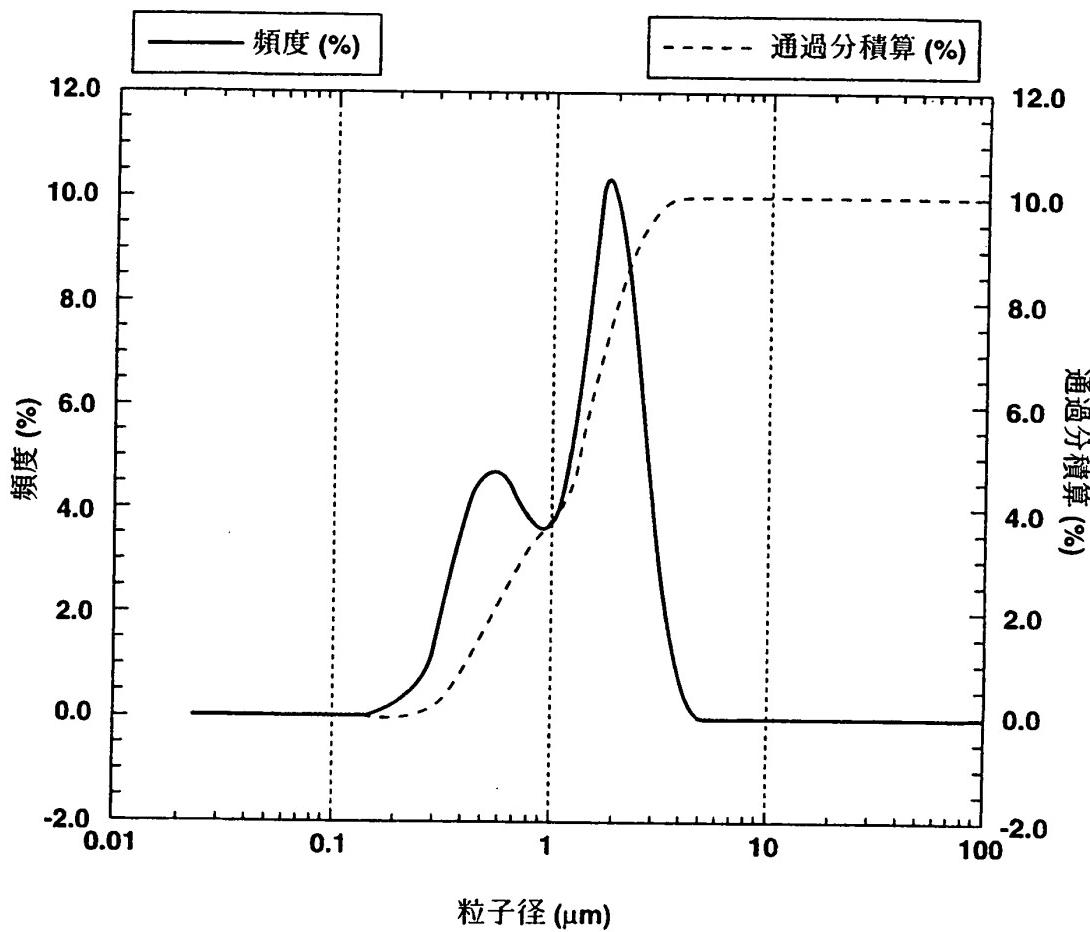


FIG.31

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/01915

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01M4/58, H01M10/40, H01M4/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01M4/02, 4/04, 4/36-4/62, 10/36-10/40

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JICST

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-312789, A(株式会社ユアサコーポレーション), 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) (ファミリーなし)	1-26
A	JP, 9-171827, A(ソニー株式会社), 30. 6月. 1997(30. 06. 97) (ファミリーなし)	1-26
A	JP, 9-134724, A(日本電信電話株式会社), 20. 5月. 1997(20. 05. 97) (ファミリーなし)	1-26

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06. 06. 00	国際調査報告の発送日 20.06.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 高木 正博 電話番号 03-3581-1101 内線 3477  4X 9541

## 特許協力条約

P C T

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 SK00PCT32	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/01915	国際出願日 (日.月.年) 28.03.00	優先日 (日.月.年) 06.04.99
出願人(氏名又は名称) ソニー株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎
  - a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
  この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
  - b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
  この国際出願に含まれる書面による配列表
  この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
  出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
  出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
  出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
  書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。
2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。
3.  発明の單一性が欠如している(第II欄参照)。
4. 発明の名称は
  出願人が提出したものと承認する。
  次に示すように国際調査機関が作成した。

---

5. 要約は
  出願人が提出したものと承認する。
  第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、  
第1図とする。 出願人が示したとおりである。  なし
  - 出願人は図を示さなかった。
  - 本図は発明の特徴を一層よく表している。

## 第III欄 要約（第1ページの5の続き）

一般式  $L_i x M_y P O_4$  (ただし、 $x$  が  $0 < x \leq 2$  の範囲であり、 $y$  が  $0.8 \leq y \leq 1.2$  の範囲であり、 $M$  が 3 d 遷移金属のうち少なくとも一種を含有する。) で表される化合物の合成原料となる複数の物質を混合して前駆体とする混合工程と、混合工程で得られた前駆体を焼成して反応させる焼成工程とを有する正極活性物質の製造方法において、混合工程で前駆体に還元剤を添加することによって、リチウムが可逆的にかつ良好にドープ／脱ドープされる正極活性物質を製造することが可能となる。

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01M4/58, H01M10/40, H01M4/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' H01M4/02, 4/04, 4/36-4/62, 10/36-10/40

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JICST

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-312789, A(株式会社ユアサコーポレーション), 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) (ファミリーなし)	1-26
A	JP, 9-171827, A(ソニー株式会社), 30. 6月. 1997(30. 06. 97) (ファミリーなし)	1-26
A	JP, 9-134724, A(日本電信電話株式会社), 20. 5月. 1997(20. 05. 97) (ファミリーなし)	1-26

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

06. 06. 00

## 国際調査報告の発送日

20.06.00

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

高木 正博

4 X 9541



電話番号 03-3581-1101 内線 3477

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-283207, A(日本電信電話株式会社), 07.10月.1994(07.10.94) (ファミリーなし)	1-26

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

副本 - 印刷日時 2000年03月28日 (28.03.2000) 火曜日 14時49分30秒

SK00PCT32

0-1	受理官庁記入欄 国際出願番号。	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4 0-4-1	様式-PCT/R0/101 この特許協力条約に基づく 国際出願願書は、 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.90 (updated 08.03.2000)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許 協力条約に従って処理されるこ とを請求する。	
0-6	出願人によって指定された 受理官庁	日本国特許庁 (R0/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記 号	SK00PCT32
I	発明の名称	正極活物質の製造方法及び非水電解質二次電池の 製造方法
II II-1 II-2 II-4ja II-4en II-5ja	出願人 この欄に記載した者は 右の指定国についての出願人で ある。 名称 Name あて名:	出願人である (applicant only) 米国を除くすべての指定国 (all designated States except US) ソニー株式会社 SONY CORPORATION 141-0001 日本国 東京都 品川区 北品川6丁目7番35号
II-5en	Address:	7-35, Kitashinagawa 6-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001 Japan
II-6 II-7	国籍 (国名) 住所 (国名)	日本国 JP 日本国 JP
III-1 III-1-1 III-1-2 III-1-4ja III-1-4en III-1-5ja	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は 右の指定国についての出願人で ある。 氏名(姓名) Name (LAST, First) あて名:	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only) 李 国華 LI, Guohua 141-0001 日本国 東京都 品川区 北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 c/o SONY CORPORATION 7-35, Kitashinagawa 6-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001 Japan
III-1-5en	Address:	
III-1-6 III-1-7	国籍 (国名) 住所 (国名)	中華人民共和国 CN 日本国 JP

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

副本 - 印刷日時 2000年03月28日 (28.03.2000) 火曜日 14時49分30秒

SK00PCT32

III-2 III-2-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-2-2	右の指定国についての出願人で ある。 氏名(姓名) Name (LAST, First)	山田 淳夫 YAMADA, Atsuo 141-0001 日本国 東京都 品川区 北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 c/o SONY CORPORATION 7-35, Kitashinagawa 6-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-0001 Japan
III-2-4ja III-2-4en III-2-5ja	あて名:	日本国 JP
III-2-5en	Address:	日本国 JP
III-2-6 III-2-7	国籍(国名) 住所(国名)	
IV-1	代理人又は共通の代表者、 通知のあて名 下記の者は国際機関において右 記のごとく出願人のために行動 する。 氏名(姓名) Name (LAST, First)	代理人 (agent)  小池 晃 KOIKE, Akira 105-0001 日本国 東京都 港区 虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル No. 11 Mori Bldg., 6-4, Toranomon 2-chome Minato-ku, Tokyo 105-0001 Japan
IV-1-1ja IV-1-1en IV-1-2ja	あて名:	
IV-1-2en	Address:	
IV-1-3 IV-1-4	電話番号 ファクシミリ番号	03-3508-8266 03-3508-0439
IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent) 田村 榮一; 伊賀 誠司 TAMURA, Eiichi; IGA, Seiji
V V-1	国の指定 広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締約国 である他の国 CA CN JP KR US
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを 求める場合には括弧内に記載す る。)	

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

副本 - 印刷日時 2000年03月28日 (28. 03. 2000) 火曜日 14時49分30秒

SK00PCT32

V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15ヶ月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。	
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-1-1	先の出願日	1999年04月06日 (06. 04. 1999)
VI-1-2	先の出願番号	平成11年特許願第099407号
VI-1-3	国名	日本国 JP
VI-2	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-2-1	先の出願日	1999年09月28日 (28. 09. 1999)
VI-2-2	先の出願番号	平成11年特許願第274746号
VI-2-3	国名	日本国 JP
VI-3	先の国内出願に基づく優先権主張	
VI-3-1	先の出願日	1999年09月28日 (28. 09. 1999)
VI-3-2	先の出願番号	平成11年特許願第274747号
VI-3-3	国名	日本国 JP
VII-1	特定された国際調査機関 (ISA/A)	日本国特許庁 (ISA/JP)
VIII	照合欄	用紙の枚数
VIII-1	願書	4
VIII-2	明細書	47
VIII-3	請求の範囲	5
VIII-4	要約	1
VIII-5	図面	31
VIII-7	合計	88
VIII-8	添付書類	添付
VIII-12	手数料計算用紙	✓
VIII-16	優先権証明書	優先権証明書 VI-1, VI-2, VI-3
VIII-17	PCT-EASYディスク	-
VIII-17	その他	納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面
VIII-17	その他	国際事務局の口座への振込を証明する書面
VIII-18	要約書とともに提示する図の番号	1
VIII-19	国際出願の使用言語名:	日本語 (Japanese)

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

副本 - 印刷日時 2000年03月28日 (28. 03. 2000) 火曜日 14時49分30秒

SK00PCT32

IX	提出者の記名押印	
IX-1	氏名(姓名)	
IX-2	権限	

## 受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面 :	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であってその後期間内に提出されたものの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

## 国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01915

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58, H01M10/40, H01M4/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/02, 4/04, 4/36-4/62, 10/36-10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-312789, A (YUASA CORPORATION), 24 November, 1998 (24.11.98) (Family: none)	1-26
A	JP, 9-171827, A (Sony Corporation), 30 June, 1997 (30.06.97) (Family: none)	1-26
A	JP, 9-134724, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 20 May, 1997 (20.05.97) (Family: none)	1-26
A	JP, 6-283207, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 07 October, 1994 (07.10.94) (Family: none)	1-26

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 06 June, 2000 (06.06.00)	Date of mailing of the international search report 20 June, 2000 (20.06.00)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------